

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

M. TRINH MINH CHAU

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTIVITE DU SYSTEME
 $C=C-C=O$ DANS LES REACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS
ET D'OXINATION.

Soutenue le 4 novembre 1971 devant la commission d'Examen :

MM. J. WIEMANN

Président

J. RIGAUDY)

R. DAUDEL)

J.J. BASSELIER)

Examineurs

N° d'enregistrement

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

M. TRINH MINH CHAU

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTIVITE DU SYSTEME
 $C=C-C=O$ DANS LES REACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS
ET D'OXIMATION.

Soutenue le 4 novembre 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. J. WIEMANN		Président
J. RIGAUDY	)	
R. DAUDEL	)	Examineurs
J.J. BASSELIER	)	



N° d'enregistrement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

M. TRINH MINH CHAU

Le grade de Docteur en Sciences

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTIVITE DU SYSTEME C-C-C DANS LES REACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS ET D'ALKYLATION.

Soutenue le 4 novembre 1971 devant la Commission d'examen :

Président : M. J. WIEMANN
Examinateurs : M. J. RIGAUDY, M. R. BAUDU, M. J. BASSERRE



Le travail a été effectué en conformité de l'ordonnance
départementale n° 100 du 15 mars 1955, sous le
supervision de Monsieur le Préfet de la Seine et de
Monsieur le Directeur de l'Éducation de la Seine.

Le travail a été effectué en conformité de l'ordonnance
départementale n° 100 du 15 mars 1955, sous le
supervision de Monsieur le Préfet de la Seine et de
Monsieur le Directeur de l'Éducation de la Seine.

Le travail a été effectué en conformité de l'ordonnance
départementale n° 100 du 15 mars 1955, sous le
supervision de Monsieur le Préfet de la Seine et de
Monsieur le Directeur de l'Éducation de la Seine.

A mon pays déchiré.

Le travail a été effectué en conformité de l'ordonnance
départementale n° 100 du 15 mars 1955, sous le
supervision de Monsieur le Préfet de la Seine et de
Monsieur le Directeur de l'Éducation de la Seine.

Le travail a été effectué en conformité de l'ordonnance
départementale n° 100 du 15 mars 1955, sous le
supervision de Monsieur le Préfet de la Seine et de
Monsieur le Directeur de l'Éducation de la Seine.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de PARIS VI, sous la direction de Monsieur le Professeur J. WIEMANN ; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur J. RIGAUDY, Monsieur le Professeur R. DAUDEL et Monsieur le Professeur J.J. BASSELIER qui ont accepté de faire partie du Jury de cette Thèse.

Je remercie Mademoiselle le Professeur J. FICINI pour ses remarques et ses critiques.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Docteur NGUYEN THOAI qui m'a toujours fait profiter de ses connaissances.

Je remercie enfin mes camarades de Laboratoires pour leur aide et la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

R E S U M E

Depuis les travaux de WHELAND et PAULING (1) sur les substitutions aromatiques liant la charge (obtenue par la méthode de Hückel) avec la réactivité chimique, la réactivité théorique est étudiée par les méthodes des orbitales moléculaires de plus en plus élaborées. Grâce à ces méthodes, il a été possible d'expliquer, soit par les différents indices de structure, soit par les énergies d'activation, l'orientation en ortho, méta, para, dans les réactions de substitutions aromatiques ; de même dans une réaction de Diels-Alder entre un diénophile et un polyène, il a été possible de prévoir les pôles d'attaque sur le polyène. Nous remarquons cependant que dans ces études les systèmes des électrons π envisagés sont des systèmes aromatiques. Il est d'autres systèmes conjugués donnant lieu à des dualités de pôle d'attaque qui n'ont pas été envisagés, en particulier, le système simple et très important

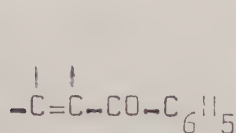
4 3 2 1

C=C-C=O.

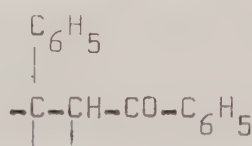
Le but de notre travail est d'étudier la réactivité en 2 ou en 4 de ce système lors d'une attaque nucléophile et de la comparer avec celle obtenue par une approche théorique grâce à la méthode LCAO. Nous avons choisi comme système conjugué d'une part, les chlorures d'acide α, β éthyléniques $R_1R_2C=CR_3COCl$ que nous étudions dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, d'autre part, les phényl-cétones de type $R_1R_2C=CR_3COC_6H_5$ que nous étudions dans la réaction d'oximation. R_1, R_2, R_3 sont des hydrogènes ou des groupes méthyles.

ETUDE AVEC LES CHLORURES D'ACIDE

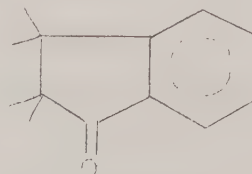
Les chlorures d'acryloyle ont été étudiés dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS. Cette réaction est connue pour donner des produits variés I, II ou III suivant les auteurs. Cependant, aucune étude systématique n'a été entreprise jusqu'à présent.



(I)



(II)



(III)

Nous avons montré que ces produits proviennent de la dualité d'attaque du benzène sur les carbones C_2 et C_4 du système conjugué ; le composé I vient de l'attaque du benzène sur le sommet C_2 ; les composés II et III de l'attaque sur le sommet C_4 . Par une étude comparative des proportions des différents produits, nous avons pu lier la réactivité de ces pôles en fonction des substituants méthyles sur la liaison éthylénique. La réactivité du pôle C_2 est toujours supérieure à celle du C_4 , sauf dans le cas où ce dernier porte deux groupes méthyles. Dans ce cas, nous avons observé une inversion des réactivités quand l'ordre d'introduction des réactifs est inversé. Nous avons expliqué ce phénomène par l'effet polarisant du catalyseur sur le système conjugué.

L'aspect théorique de ce problème a été étudié par la méthode LCAO, les méthodes simples basées sur les charges, les indices de valence libre, les électrons de frontières, nous ont permis de traduire les faits expérimentaux en montrant que la réactivité sur le sommet C_2 est toujours supérieure à celle du C_4 , et que l'activité de ce dernier croît avec le nombre de substituants méthyles tout en restant inférieure à celle du C_2 . La méthode plus élaborée de DEWAR et KLOPMANN (2), affinée par DAUDEL et CHALVET (3) à laquelle nous avons introduit l'effet de polarisation par la variation de l'intégrale coulombienne du

carbone C_2 , nous a permis d'expliquer le cas de l'inversion des réactivités par l'inversion des réactifs.

ETUDE AVEC LES PHENYL-CETONES

Les phényl-cétones ont été étudiées dans la réaction d'oximation. A part l'oxime de la vinyl-phényl-cétone qui a été obtenue à partir des bases de MANNICH (4), l'oximation des autres cétones de la série n'a jamais été décrite dans la littérature. Nous avons obtenu, quant à nous, des produits de cyclisation (isoxazoline), de coupure (acétophénone-oxime) et d'oximation (isoxazole), et montré que ces produits proviennent de l'oxime β hydroxylaminée intermédiaire qui est formée en premier dans la réaction d'oximation par une attaque de l'ion ^-NHOH sur le carbone C_4 . L'oxime éthylénique, isolée en faible quantité apparaît comme une des possibilités de réaction du produit β hydroxylaminé, ce qui explique la difficulté d'obtention de ces oximes. Tous ces résultats expérimentaux concordent bien avec les résultats théoriques.

ETUDE STRUCTURALE DES ALCENYL-PHENYL-CETONES

Les alcényl-phényl-cétones $R_1R_2C=CR_3CO-C_6H_5$ étudiées, présentent deux possibilités d'isomérisation : l'isomérisation conformationnelle et l'isomérisation configurationnelle. Par les études spectroscopiques (I.R., U.V., effet Overhauser Nucléaire et chélate de terre rare en RMN), nous avons montré que, du fait de l'encombrement stérique du noyau benzénique, ces cétones existent de préférence sous la conformation privilégiée s-cis.

- Quand ces cétones possèdent un groupement encombrant en α du carbonyle, la molécule n'est plus plane. La torsion de la molécule se fait dans ce cas autour de la liaison $CO-C=$ et non $CO-C_6H_5$. L'angle dièdre formé par ce dernier et la liaison éthylénique est environ de 90° .

- Quand ces molécules possèdent un seul méthyle en β du carbonyle, il existe en plus du problème d'isomérisation conformationnelle, une isomérisation configurationnelle (E) et (Z). Nous avons

pu isoler ces deux isomères dans le cas de la propényl-phényl-cétone.

- Quand ces molécules possèdent deux groupes méthyles en β du carbonyle, la conformation s-cis est favorisée, mais même sous cette conformation, les contraintes stériques doivent faciliter le passage de l'isomère conjugué en l'isomère non conjugué, ce qui a été effectivement observé.

EFFET DE SOLVANT EN RMN.

Les effets de solvant en RMN ont été très souvent utilisés (avant la découverte et la généralisation de l'emploi des chélates des terres rares), pour déterminer les structures spatiales des molécules. Très souvent, les déplacements chimiques induits admettent un plan nodal. Cette étude appliquée aux chlorures d'acryloyle et aux alcényl-phényl-cétones montre que le plan nodal n'est plus perpendiculaire au carbonyle comme il est généralement admis, mais affecte une direction de l'ordre de 20° avec le carbonyle. A l'aide du diagramme de BOVEY (5), nous avons proposé un modèle statistique simple qui explique la nouvelle direction du plan nodal et montré que cette direction est déterminée par deux facteurs : tore électronique du noyau phényle et moment dipolaire du soluté. Les tores électroniques des phényl-cétones et des noyaux benzéniques du solvant ont tendance à se repousser au maximum. Les interactions dipôle-dipôle induit, soluté-solvant, ont tendance à amener le moment dipolaire du soluté à être perpendiculaire à la nappe nodale. Pour atteindre les moments dipolaires, il est nécessaire de construire les moments de chaque liaison individuellement, une mesure expérimentale ne donnant que l'amplitude du moment résultant. Pour avoir leur direction, nous avons calculé les moments individuels à partir des répartitions des charges π et σ , en supposant négligeable l'interaction entre ces charges. Les calculs des charges π ont été obtenus par les méthodes LCAO SCF avec des approximations de PARISER et PARR (6), ceux des charges σ par

les méthodes de DEL-RE (7). La composition de tous les moments dipolaires individuels $\vec{\mu}_\pi$ et $\vec{\mu}_\sigma$ donne le moment dipolaire total de la molécule en amplitude et en direction. Nous avons vérifié que la nappe nodale est toujours perpendiculaire au moment dipolaire du soluté, quand il n'existe pas de répulsion entre les tores électroniques des noyaux aromatiques du soluté et du solvant. Dans le cas des cétones simples, la direction du moment dipolaire est confondue avec la liaison carbonyle, c'est pourquoi on trouve le plan nodal perpendiculaire à cette liaison. Quand le solvant est la pyridine, cette direction reste déterminée par les deux facteurs précités. Le plan nodal est seulement plus reculé par rapport au pôle + du moment dipolaire à cause du champ local créé par le doublet libre de l'azote.

Notre travail comportera trois parties :

- 1) Dans la première partie, nous étudions les réactions de FRIEDEL et CRAFTS et d'oximation.
- 2) La deuxième partie aborde le même problème sous l'angle théorique, à savoir, l'étude comparative des réactivités des systèmes $C=C-C=O$ devant un réactif nucléophile tel que le benzène (réaction de FRIEDEL et CRAFTS) ou l'hydroxylamine (réaction d'oximation). La distribution des charges sur le système conjugué est calculée par la méthode L.C.A.O. (3P) car elle nous permet d'atteindre les moments dipolaires qui nous seront nécessaires pour l'étude de l'effet de solvant en RMN.
- 3) La troisième partie sera consacrée à l'étude spectroscopique des alcényl-phényl-cétones et des chlorures d'acryloyle étudiés dans les précédents chapitres : I.R., U.V., effet Overhauser Nucléaire, complexe de terre rare et effet de solvant en RMN.

PREMIERE PARTIE

-:-:-:-:-

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS

et D'OXIMATION

CHAPITRE I

REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

ACYLATION DU BENZENE PAR LES CHLORURES D'ACIDE α ETHYLENIQUES

Cette réaction a été très étudiée sur les chlorures de l'acide propène-2 oïque, butène-2 oïque-(E), et méthyl-3-butène-2 oïque, elle ne l'est pas sur les chlorures de l'acide méthyl-2 butène-2 oïque-(E) et méthyl-2 propène-2 oïque.

Ainsi, C. MOUREU (8) condensait le chlorure de l'acide propène-2 oïque sur le benzène sous l'action du chlorure d'aluminium; il obtenait non pas la phényl-1 propène-2 one-1 attendue, mais le produit cyclique, l'indanone-1. A une température plus élevée, BECK et ses collaborateurs (9) ont obtenu par contre le produit d'addition d'une deuxième molécule de benzène sur la liaison éthylénique : la diphényl-1,3 propanone-1.

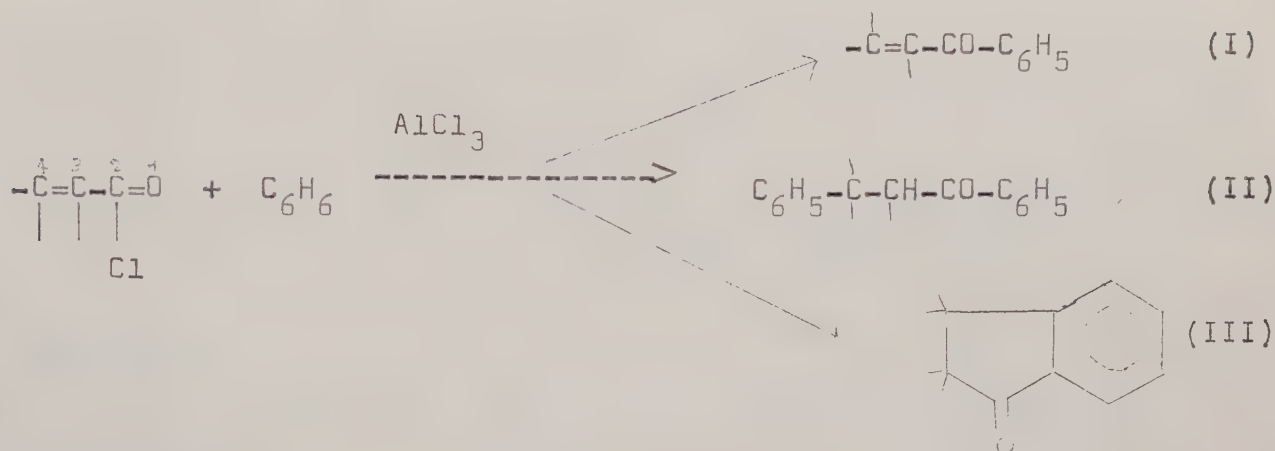
Dans le cas du chlorure de l'acide butène-2 oïque-(E), il a été remarqué (10) qu'à basse température et en solution concentrée, on obtenait la cétone éthylénique linéaire tandis qu'en solution diluée et à une température plus élevée, on obtenait la cétone cyclisée.

Enfin, le chlorure de l'acide méthyl-3 butène-2 oïque donne avec le benzène et ses dérivés, exclusivement des cétones éthyléniques (11) ou cycliques (12, 13) suivant les auteurs.

D'après ces travaux, on voit que l'action du benzène sur les chlorures d'acide α éthyléniques, peut donner, suivant le mode

opératoire, trois types de réactions principales :

- 1) d'acylation ($A \longrightarrow \text{I}$)
- 2) d'acylation et d'addition ($A \longrightarrow \text{II}$)
- 3) de cyclisation ($A \longrightarrow \text{III}$)



La réaction 1) montre la réactivité du sommet C_2 seul ; les réactions 2) et 3) des deux sommets C_2 et C_4 à la fois. Les chlorures d'acide étudiés présentent le système conjugué $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ et sur un tel système, un réactif nucléophile peut se fixer soit sur le sommet C_2 , soit sur le sommet C_4 , suivant l'électropositivité relative de ces sommets.

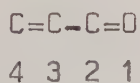
Comme les conditions opératoires n'étaient pas les mêmes dans les travaux précédents, il nous a semblé nécessaire de reprendre ces réactions et pour la même série de chlorures d'acryloyle, d'étudier la réactivité des différents sommets en fonction de substituants méthyles sur la liaison éthylénique.

- 1) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
- 2) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H} ; \text{R}_3 = \text{Me}$
- 3) $\text{R}_1 = \text{H} ; \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$
- 4) $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H} ; \text{R}_2 = \text{Me}$
- 5) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me} ; \text{R}_3 = \text{H}$

Les détails et résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau A ; les chlorures d'acide ont été préparés suivant la méthode générale de KÜHLER (15) et leur pureté contrôlée par CPV avant chaque expérience. Dans ces conditions, nous avons obtenu, quant à nous, simultanément les trois produits I, II et III précités. Seule leur proportion varie suivant la nature du chlorure d'acide de départ. Mais avant de discuter ces résultats en terme de réactivité des pôles C_2 et C_4 , il nous faut d'abord expliquer le mécanisme de formation des différents produits car il n'a pas été proposé dans les divers travaux (8-13).

Mécanisme :

Si le produit (I) résulte de la fixation du benzène sur le sommet C_2



Pour former les cétones (II) et (III) le benzène devrait attaquer à la fois les pôles C_2 et C_4 du système conjugué. Une première hypothèse possible pour leur formation est une attaque primaire sur le carbone C_2 suivie d'une deuxième attaque sur le carbone C_4 . Dans ce cas, nous aurions la cétone (I) comme premier produit formé. Nous avons pu éliminer cette hypothèse en traitant la cétone (I) dans les mêmes conditions de réaction de FRIEDEL et CRAFTS. Les résultats de ces expériences sont groupés dans le tableau B où l'on remarque que les cétones utilisées sont récupérées intactes.

Ces résultats concordent avec ceux de P.H. GORE (17) qui a récemment signalé la faible réactivité des cétones éthyléniques dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

TABLEAU A Rapport $C_6H_6 : AlCl_3 : RCOC1 = 5:1,1:1$ (i) , $T = 0^\circ C$

Chlorure d'acide	Groupe méthyle en		Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage relatif de		
	3	4		(I)	(II)	(III)
1) $CH_2=CCH_3-CO-C1$	1	0	Bouveault (ii)	100 %	0 %	0 %
2) $CH_2=CH-CO-C1$	0	0	id	92 %	8 %	0 %
3) $CH_3-CH=CCH_3-CO-C1$	1	1	id	89 %	11 %	0 %
4) $CH_3-CH=CH-CO-C1$	0	1	id	82 %	18 %	0 %
5) $CH_3-CCH_3=CH-CO-C1$	0	2	id	4 %	88 %	8 %

Ces pourcentages ont été évalués dans le mélange brut de la réaction par chromatographie en phase gazeuse et d'après les intégrations des spectres de RMN.

(i) rapport utilisé par R.E. FUSON et collaborateurs (16).

(ii) notation utilisée par P.H. GORE et collaborateurs (17),

BOUVEAULT : le chlorure d'acide est ajouté en dernier.

ELBS : le chlorure d'aluminium est ajouté en dernier.

PERRIER : le benzène est ajouté en dernier.

TABLEAU B rapport benzène:AlCl₃ : cétone = 5:1 , 1:1 T = 0°C

	Groupe méthyle en		Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage relatif de		
	3	4		(I)	(II)	(III)
$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1	0	Bouveault (ii)	100 %	0 %	0 %
$\text{CH}_3-\text{CCH}_3=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0	2	Bouveault	100 %	0 %	0 %

Ces cétones ne proviennent pas non plus des phényl-cétones β chlorées (B), formées éventuellement au cours de la réaction (18) (19), car en traitant la chloro-3 butyrophénone dans les mêmes conditions de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, nous l'avons récupérée intacte, montrant ainsi la faible réactivité du chlore en β du carbonyle dans ce type de réaction (20) (21) (Schéma 1).

Tous ces résultats montrent que les cétones (II) et (III) ne proviennent pas des cétones (I) par une attaque du benzène sur le sommet C₂. Il reste l'hypothèse d'une attaque primaire sur le sommet C₄ pour donner un chlorure d'acide β phénylé (b) qui peut réagir sur une deuxième molécule de benzène environnant pour donner la cétone (II), ou se cycliser en cétone (III) (22-24). (Schéma 2).

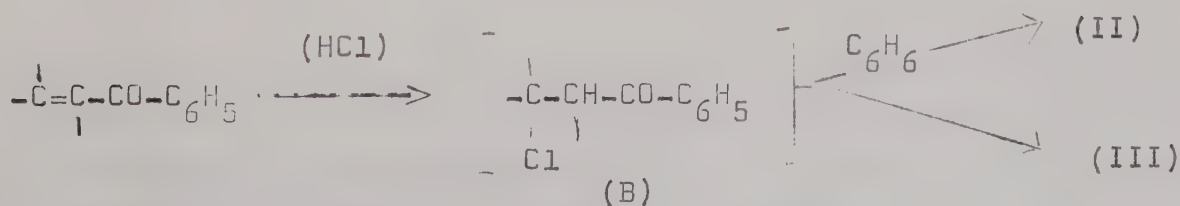
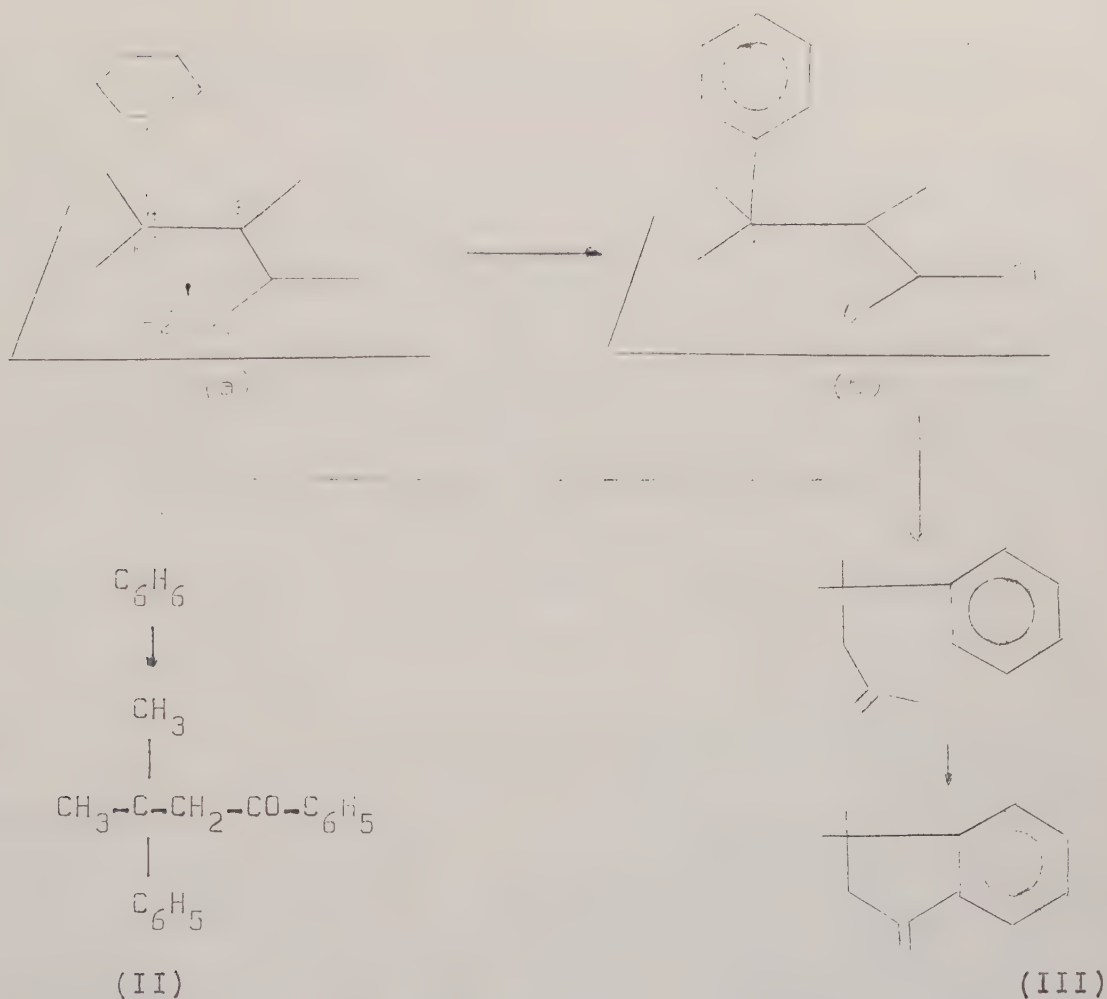


Schéma 1

Schéma 2

Si notre hypothèse était exacte, la réaction menant du produit (b) à l'indanone (III) devrait être favorisée par une dilution dans un solvant inerte comme l'hexane, tandis qu'une dilution par le benzène ne devrait pas changer les résultats. Nous avons donc entrepris les réactions dans ce sens, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux C et D ; on remarque qu'il en est bien ainsi : le produit (III) est nettement augmenté par rapport au produit (II) : 69 % - 24 % (tableau C) au lieu de 8 % - 88 % (tableau D). Les proportions sont à peu près les mêmes quand la dilution se fait avec le benzène lui-même (tableau D).

TABLEAU C Rapport hexane:benzène:AlCl₃:RCOCl = 10:5,1:1

Chlorure d'acide	Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage de		
		(I)	(II)	(III)
(CH ₃) ₂ C=CH-CO-Cl	Bouveault (i)	7 %	24 %	69 %

TABLEAU D Rapport C₆H₆:AlCl₃:RCOCl = 12:1,1:1 ou 5:1,1:1

L'excès de benzène est utilisé comme solvant.

N°	Chlorure d'acide	Rapport des réactifs	Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage relatif		
				(I)	(II)	(III)
4	CH ₃ -CH=CH-CO-Cl	12:1,1:1	Bouveault (ii)	85%	11%	0 %
		5:1,1:1	id	82%	18%	0 %
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12:1,1:1	id	2,8%	90%	7,2%
		5:1,1:1	id	4%	88%	8 %

(i) et (ii) : voir signification p. 10

Les cétones (I) proviennent ainsi de la fixation du benzène sur le sommet C₂, tandis que les cétones (II) et (III) d'une attaque primaire sur le C₄.

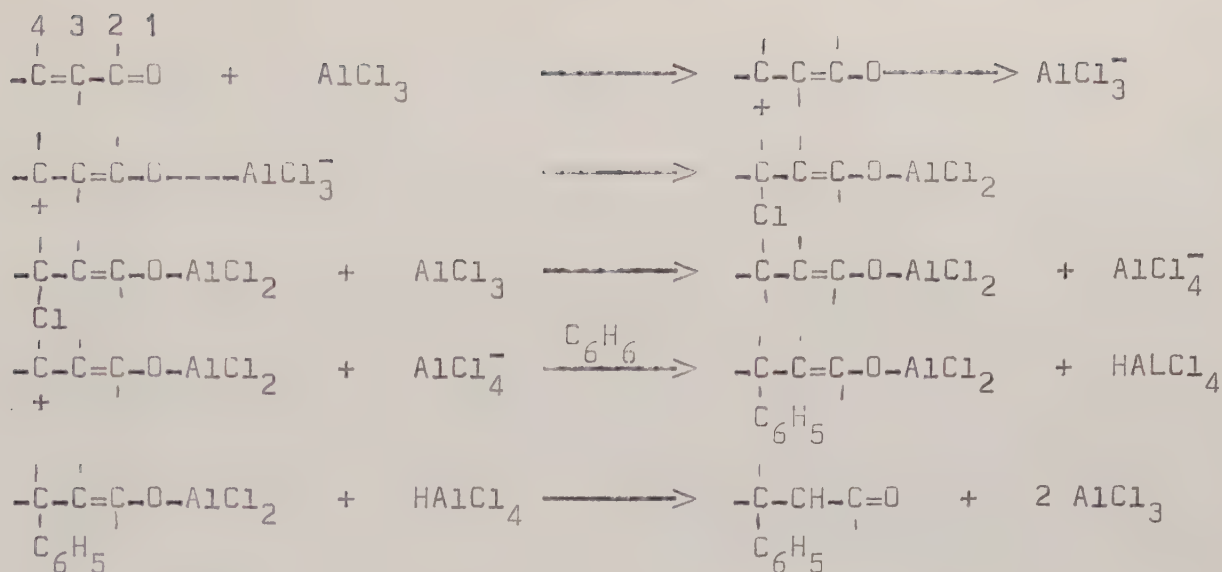
Ces résultats étant acquis, revenons maintenant aux résultats du tableau A (p.10). On remarque que l'attaque se porte essentiellement sur le sommet C_2 sauf pour le chlorure de $\beta\beta$ diméthyl acryloyle 5. Pour ce dernier, on obtient surtout le produit d'addition II. Ceci est dû, peut-être, à l'excès de benzène dans le milieu réactionnel. Dans le but de vérifier l'effet du benzène en excès sur une augmentation du rendement en produit (I), nous avons entrepris les expériences du tableau E, où le benzène en quantité équimolaire est ajouté en dernier, ceci afin de nous assurer de son défaut au sein du milieu réactionnel.

TABLEAU E rapport n-hexane:benzène: $AlCl_3$: $RCOCl$ = 10:1:1,2:1

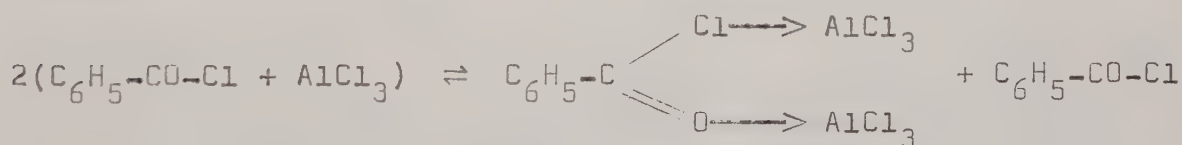
Chlorure d'acide	Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage relatif		
		(I)	(II)	(III)
$(CH_3)_2C=CH-CO-Cl$	Perrier (ii)	24%	0%	76%

(ii) : voir signification p. 10

D'après ces expériences, nous voyons que si nous avons effectivement augmenté le rendement en produit (I) aux dépens du produit (II), nous avons toujours en prépondérance la cétone cyclique (III), venant d'une attaque primaire sur le sommet C_4 . Or, sur une molécule de chlorure d'acide à l'état isolé, la charge latente sur le carbone C_2 est beaucoup plus importante que celle sur le carbone C_4 . Par conséquent, le pôle C_2 devrait être toujours plus réactif. La prépondérance de l'attaque sur le pôle C_4 dans notre cas est due probablement à une polarisation induite du chlorure d'acide par le chlorure d'aluminium avec lequel il forme un complexe. DIPPY (25) a remarqué cette polarisation à propos des cétones éthyléniques pour lesquelles il a suggéré un mécanisme faisant intervenir 2 molécules de chlorure d'aluminium :



R. CORRILIS et collaborateurs (26) ont également, après une étude cinétique, proposé un mécanisme faisant intervenir 2 molécules de chlorure d'aluminium pour une molécule de chlorure d'acide



D'après ces schémas réactionnels, on remarque que la polarisation du système conjugué $C=C-C=O$ induite par un excès de chlorure d'aluminium rejette la charge + principalement sur le pôle C_4 , expliquant la fixation du benzène sur ce pôle.

Dans le cas où le chlorure d'acide est substitué par un groupe méthyle sur le carbone C_3 , ce groupe introduit une conjugaison croisée, la polarisation induite par le chlorure d'aluminium se reflète moins sur le pôle C_4 . Elle reste principalement localisée sur le pôle C_2 : c'est pourquoi, pour ces composés, nous obtenons une attaque préférentielle sur le carbone C_2 .

Pour les chlorures d'acide ayant deux groupes méthyles sur le carbone C_4 , l'addition des effets inducteurs donneurs des groupes méthyles avec la polarisation induite par le chlorure

d'aluminium, explique l'attaque préférentielle sur ce sommet.

Cette considération de la polarisation induite, nous a amené à entreprendre les expériences du tableau F, dans lesquelles le chlorure d'aluminium est ajouté en dernier dans le mélange réactionnel ; de ce fait, il sera toujours en défaut par rapport au chlorure d'acide. Une polarisation faible répartie sur plusieurs molécules de chlorures d'acide reviendrait à créer un état électronique proche de l'état fondamental où la charge positive est plus importante sur le carbone C_2 ; l'attaque devrait être prépondérante sur ce pôle pour donner la cétone éthylénique (I), ce qui a été confirmé expérimentalement.

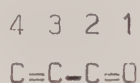
TABLEAU F Rapport benzène : $AlCl_3:RCOCl = 12:1,1:1$.

Chlorure d'acide	Ordre d'introduction des réactifs	Pourcentage relatif		
		(I)	(II)	(III)
$(CH_3)_2C=CH-CO-Cl$	Elbs (ii)	76 %	4 %	20 %

(ii) voir signification p. 10

CONCLUSION

Ces travaux ont montré que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS entre un chlorure d'acide α' éthylénique et le benzène peut conduire à une réaction d'acylation, de cyclisation ou d'addition résultant d'une dualité d'attaque du réactif nucléophile sur les pôles C_2 ou C_4 du système conjugué :



La réactivité du pôle C_4 semble être sensible au nombre de substituants à effet inducteur donneur I^+ . Le chlorure d'aluminium joue un rôle non négligeable dans la polarisation du système conjugué par la formation du complexe $RCOCl \longrightarrow AlCl_3$; particulièrement, un excès du catalyseur a pour effet de déplacer les charges latentes vers les pôles extrêmes du système $C=C-C=O$. Le fait d'utiliser des chlorures d'acide α, β insaturés avec les électrons mobiles du système conjugué, met en évidence plus que dans les chlorures d'acide saturés, le rôle joué par cette polarisation.

REFERENCES

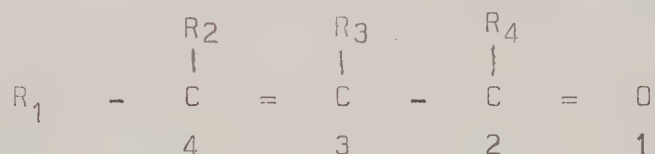
- 1) G.W. WHELAND; L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2086 (1935).
- 2) J. KLOPMANN, J. Amer. Chem. Soc., 90, 213 (1968).
- 3) J. BERTRAN, D. CHALVET, R. DAUDEL, T.F.W. Mc KILLOP,
G.H. SCHMIDT, Tetrahedron, 26, 339 (1970).
- 4) F.L. SCOTT, J.C. RICORDAN, A.F. HEGARTY, Tetrahedron Letters,
537, (1963).
- 5) C.E. JOHNSON Jr., F.A. BOVEY, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958).
- 6) J. DECHAMPS, Cours de DEA de Chimie Structurale de la Faculté
des Sciences de PAU, 1ère partie, p. 53 (1968).
- 7) G. DEL RE, J. Chem. Soc. 4031 (1958).
- 8) C. MOUREU, Thèse Fac. Sciences, Paris, 54 (1893).
Bull. Soc. Chim. Paris, (3) 9, 570 (1893).
Ann. Chim. Phys., (7) 2, 199 (1894).
- 9) BECK, F.H. BITTERMANN, Ber. 93, 2344 (1960).
- 10) KOHLER E.P., Amer. Chem. J., 42, 375 (1909).
KOHLER E.P., G.L. HERITAGE, H.C. BURNLEY, Amer. Chem. J.
44, 50 (1910).
- 11) G. DARZENS, Compt. Rendu, 189, 766 (1929).
- 12) E. VON AUWERS, Ber., 987 (1921).
- 13) BUU HOI, R. ROYER, Bull. Soc. Chim. Fr. (5) 14, 812 (1947).
- 14) FRIEDEL et CRAFTS and related reaction, Ed. A. Olah Inter-
Sciences, N.Y., Vol. III, Part. 1, p. 4 (1964).
- 15) KOHLER, Amer. Chem. J., 42, 395 (1909).
- 16) R.E. FUSON, R.E. CHRIST, G.M. WHITMAN, J. Amer. Chem. Soc.,
58, 2450 (1936).
- 17) P.H. GORE, J.A. KOSKIN, J. Chem. Soc. 517 (1970).
- 18) HIDEKI ARAI, NIRO MURATA, C.A. 55, 1037 1b, (1961).
- 19) J. COLOGNE, L. PICHAT, Bull. Soc. Chim. Fr., 177 (1949).
Bull. Soc. Chim. Fr., 421 (1949).

- 20) ZAITSEVA N.T., GRABENYNK A.P., Zh. Org. Khim., 904 (1969).
- 21) A. COLLET, Bull. Soc. Chim. Fr. (3), 17, 80 (1897).
HALES, J. Amer. Chem. Soc., 41, 845 (1919).
J.B. CONANT, W.R. KIRNER, J. Amer. Chem. Soc. 46, 239 (1924).
- 22) THOMAS, Anhydrous Aluminium chloride in Organic Chemistry,
Ed. Reinhold, Publishing Corp. 394 (1941).
- 23) P. ANAGAT, Bull. Soc. Chim. 4 41, 940 (1927).
- 24) BERGMANN, TAUBADEL, WEISS, Ber., 64, 1493 (1931).
- 25) DIPPY, J.F.J., A.L.L. PALLUEL, J. Chem. Soc., 1415 (1951).
- 26) R. CORRILIS, M. DORE, R. THOMASSIN, Tetrahedron Letters,
2579 (1968).

C H A P I T R E I I

REACTION DE L'HYDROXYLAMINE AVEC LES ALCENYL-PHENYL-CETONES

Dans l'oximation des cétones α éthyléniques, l'hydroxylamine agit en nucléophile vis-à-vis du système conjugué.



Après une étude bibliographique, nous remarquons que suivant la nature des substituants R_1, R_2, R_3, R_4 , l'ion ^-NHOH peut attaquer le sommet C_2 pour donner l'oxime α éthylénique (1)(5)(6)(7) ou le sommet C_4 pour donner des produits de type :



L'activité du sommet C_4 semble être particulièrement grande quand le substituant R_4 est un radical phényle ($R_4 = C_6H_5$), car lors de l'oximation des alcényl phényl cétones du tableau A, nous n'avons obtenu que très peu ou pas du tout d'oxime éthylénique. A cause de cette orientation vers le C_4 de l'attaque, des méthodes spéciales ont été suggérées pour préparer les oximes de cette série de cétones (3) (4). L'effet de charge sur le système conjugué semble donc jouer un rôle important dans cette orientation.

TABLEAU A

- I) $R_1 = H$; $R_2 = Me$; $R_3 = H$; $R_4 = C_6H_5$
- II) $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = H$; $R_4 = C_6H_5$
- III) $R_1 = H$; $R_2 = H$; $R_3 = CH_3$; $R_4 = C_6H_5$
- IV) $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CH_3$; $R_4 = C_6H_5$

Afin de le cerner, nous allons étudier plus en détail l'oxydation des cétones I et II.

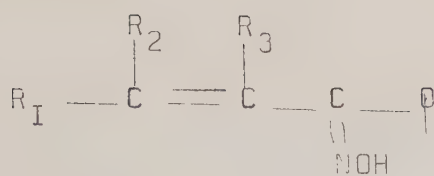
Les différents produits obtenus sont consignés dans le tableau B. En milieu KOH méthanolique, nous avons isolé avec la cétone I les produits 1, 2, 3, 4, 5, et avec la cétone II, les composés 2, 3, 6 et 7. Leur proportion relative est reportée dans le tableau C.

TABLEAU C

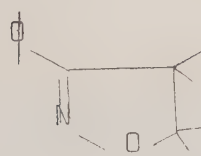
	1	2	3	4	5
I	2 %	63 %	18 %	10 %	7 %

	1	2	3	6	7
II	0 %	48 %	14 %	24 %	14 %

En examinant ces résultats, nous remarquons que :



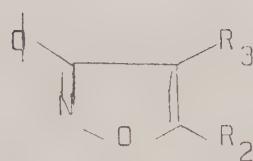
I



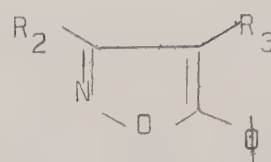
2



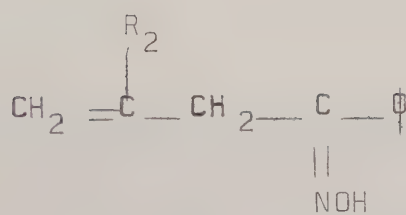
3



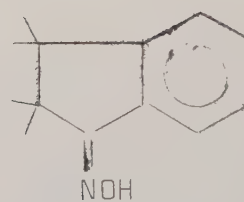
4



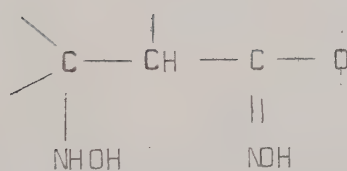
5



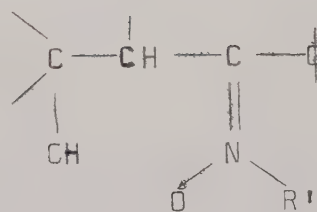
6



7



8



9

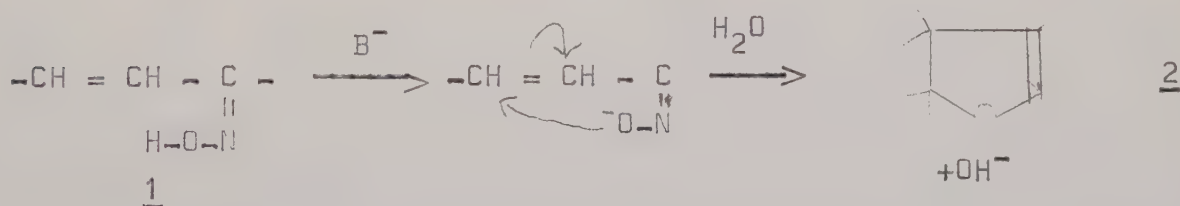
TABLEAU B

- 1) L'oxime éthylénique 1 n'est obtenue qu'en faible quantité, à côté de l'isoxazoline 2 qui constitue le principal produit. L'acétophénone oxime 3 semble être un produit constant de la réaction.
- 2) Les deux isomères 4 et 5 de l'isoxazole (qui sont des formes oxydées de l'isoxazoline 2) ont été isolés avec la cétone I ; la cétone II donne par contre l'oxime non conjuguée 6, et cyclique 7.

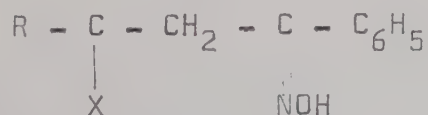
La variété des produits obtenus ne permet pas de les rattacher à première vue, à une attaque primaire de NHOH sur le sommet C_2 ou C_4 , en particulier les produits 3, 4, 5, 6 et 7. Aussi, pour l'étude de l'effet des charges, est-il nécessaire de connaître le mécanisme de formation de ces composés.

ETUDE DU MECANISME DE FORMATION (voir schéma 1).

D'après les travaux de SCOTT (8) sur la formation de l'isoxazoline, et d'après les essais que nous avons effectués sur l'oxime de la propényl phényl cétone et des oximes analogues, nous pouvons conclure que dans les conditions de l'oximation, très peu d'oximes pouvaient se cycliser en isoxazoline. Voie (A) sur Schéma I.



Autrement dit, la majorité des 50 % d'isoxazolines isolées ont une autre origine que celle de la cyclisation de l'oxime. D'après SCOTT, cette origine serait un composé de type :



où X est un groupe à grand "pouvoir sortant". Dans notre cas,

ce groupe X ne pouvait être que OH^- , MeO^- , NHOH . Le dernier serait le plus probable car, d'une part, il est conforme aux travaux de MARVEL (2) - cité plus haut - , d'autre part, il serait le seul produit capable de générer les deux isomères 4 et 5 de l'isoxazole. Pour vérifier cette hypothèse, la seule façon est d'isoler le produit $\text{R} - \underset{\text{NHOH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NOH}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_5$ (Voie B sur schéma).

8

Comme on n'en trouve pas dans nos conditions d'oximation (basique), il faut le chercher dans d'autres conditions de pH. Après plusieurs tâtonnements, nous avons pu effectivement l'isoler en milieu neutre. Quand on le traite en milieu basique, il donne les produits 1, 2, 3, 4 et 5 dans les proportions : (Voie C sur Schéma) :

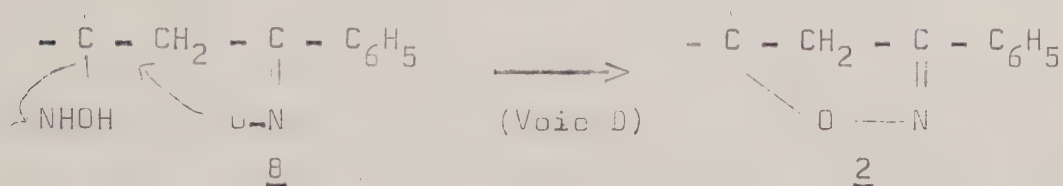
TABLEAU D

1	2	3	4	5
4 %	45 %	28 %	15 %	8 %

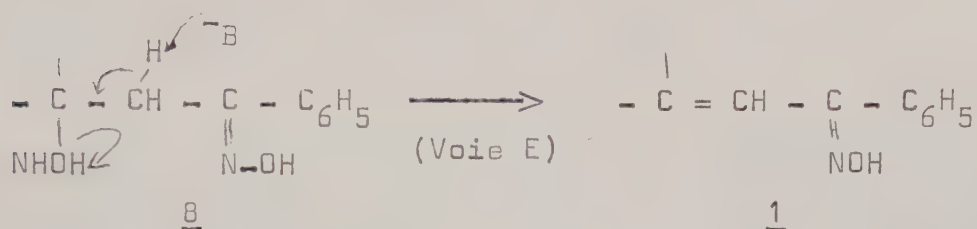
La comparaison des résultats trouvés avec ceux du tableau C montre que les produits isolés sont les mêmes que ceux venant de l'oximation de la cétone I de départ. De plus, les proportions relatives des différents produits sont du même ordre de grandeur. Cette remarque est révélatrice, elle signifie que le composé hydroxylaminé 8 est un intermédiaire de l'oximation. En suivant la réaction d'oximation au cours du temps par des prélèvements et en examinant ces prélèvements par chromatographie, nous avons pu vérifier qu'effectivement il en est ainsi.

Cet intermédiaire β hydroxylaminé 8 peut réagir avec la base B^- de différentes manières (voir schéma 1) : page 24

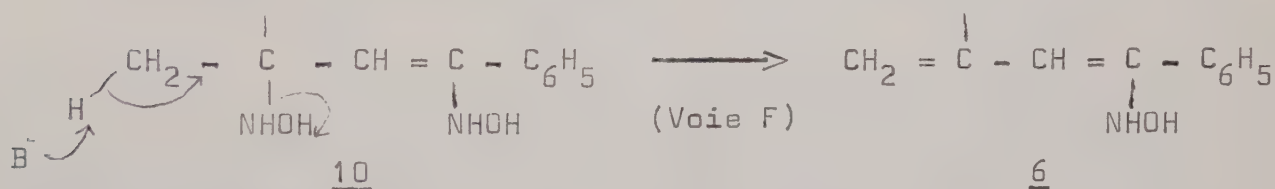
- 1) La base attaque la fonction oxime pour donner l'anion oximate.
Ceci élimine l'hydroxylamine par un mécanisme de type SN_2 (8)



- 2) La base attaque l'hydrogène acide en α du carbonyle pour donner l'oxime éthylénique 1.



- 3) La base attaque l'hydrogène du carbone en γ pour donner l'oxime non conjuguée dans les proportions de 80 % d'isomère (E) et de 20 % d'isomère (Z). Ce processus n'est rencontré que dans les cas où le carbone en β porte deux substituants alcoyles. Probablement que la forme 10 est stabilisée par ce processus.



L'oxyde de mésityle qui a une structure analogue donne également cette oxime non conjuguée. Une étude de l'équilibre entre les isomères conjugués et non conjugués est en cours (9).

L'oximation de l'isopropényl acétophénone 11 donne exclusivement l'oxime non conjugué 6 dans les proportions de 86 % et 14 % d'isomère (E) et (Z), ce qui montre que l'oxime cyclique 7 ne provient pas de la cyclisation de la cétone 11, ni de son oxime.

Il reste à élucider le mécanisme de formation de l'acétophénone oxime et des isoxazoles. Ces types de composés n'ont

jamais été isolés jusqu'à présent dans une réaction d'oximation. En faisant des études sur les alcényl méthyl cétones et les alcényl phényl cétones (10) nous avons constaté qu'ils sont présents dans chaque cas étudié. L'étude de leur formation est à ce titre encore plus intéressante.

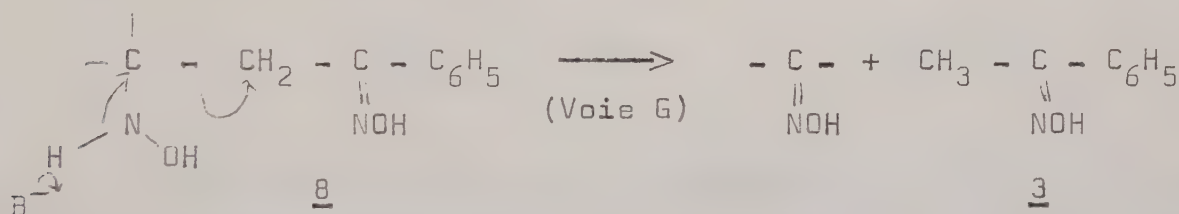
Deux réactions sont donc à élucider :

Réaction de coupure $\longrightarrow$ Acétophénone oxime

Réaction d'oxydation $\longrightarrow$ Isoxazoles

Réaction de coupure (Voie G sur Schéma 1)

Quand nous traitons l'oxime 1 en milieu basique, nous obtenons une faible quantité d'isoxazoline ; le reste est constitué d'oxime de départ. Dans les mêmes conditions, la cétone de départ n'a pas donné d'acétophénone par une réaction de type rétroaldolysation. Par contre, nous avons vu que l'intermédiaire β hydroxylaminé 8 a donné l'acétophénone oxime 3 ; le processus de sa formation serait donc le suivant :



Réaction d'oxydation

L'oxydation de l'isoxazoline en isoxazole n'est pas une réaction facile (11), il faut utiliser un oxydant puissant. Nous avons cependant traité l'isoxazoline 2 dans les conditions de l'oximation, et comme attendu, elle est récupérée intacte.

Comme l'intermédiaire β hydroxylaminé donnait en milieu basique en même temps les deux isoxazoles, il faut chercher le mécanisme d'oxydation de ce composé d'autant plus qu'une dioxime a été isolée dans le cas de l'oximation de la cyclopentényl phényl cétone (7).



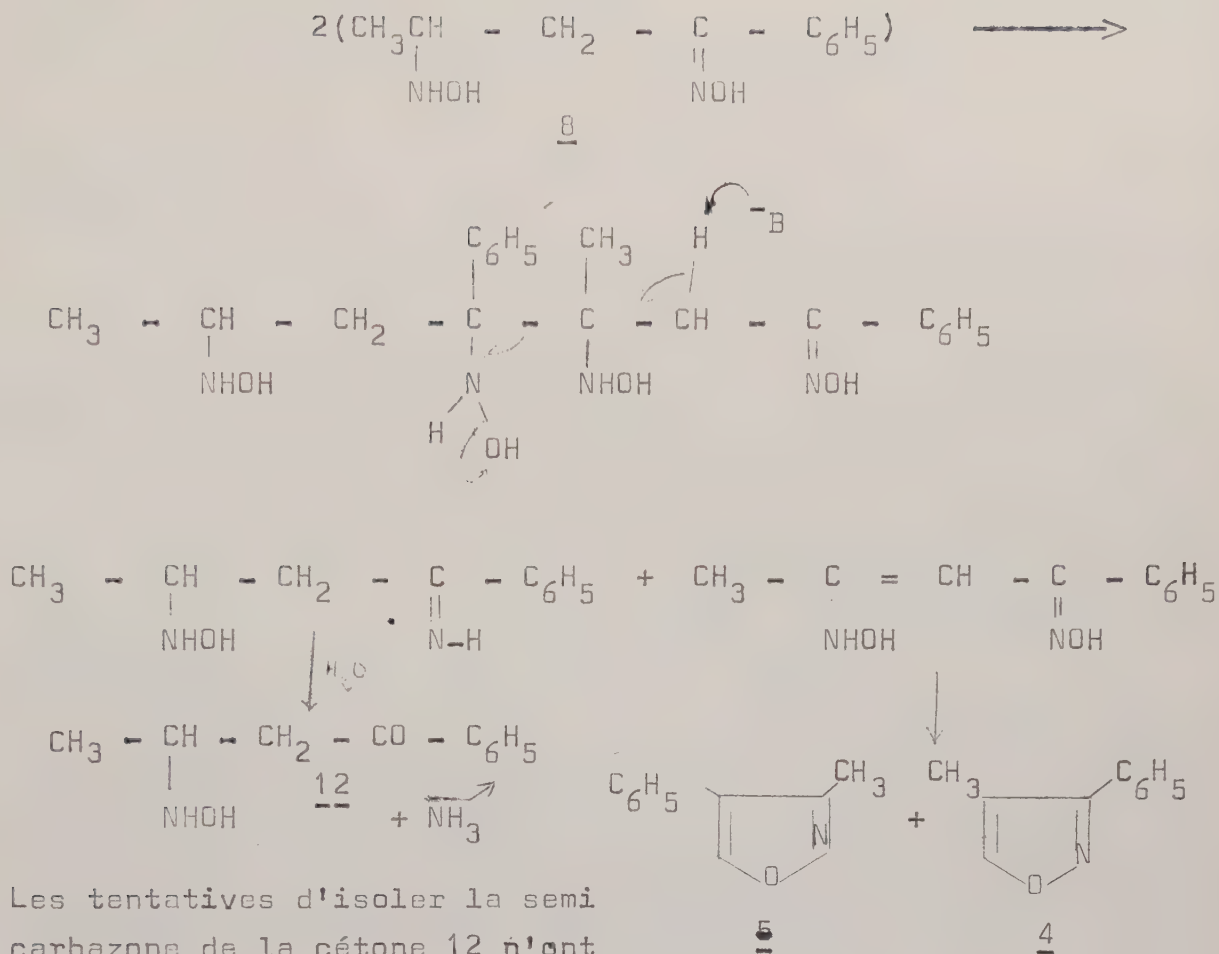
Il est possible d'oxyder une hydroxylamine par l'air (12). La technique employée nécessite la présence d'un catalyseur métallique à base de Cu^{II} , Co^{II} ou Fe^{II} . Cette éventualité est cependant éliminée dans notre cas : en faisant la réaction sous azote, nous obtenons toujours l'isoxazole. Il faudrait, par conséquent, chercher l'agent oxydant dans le mélange réactionnel. Nous avons envisagé deux hypothèses :

- 1) l'agent oxydant est une nitrone
- 2) l'agent oxydant est l'oxime β hydroxyl-aminé intermédiaire lui-même.

L'oximation des cétones α éthyléniques donne assez fréquemment une nitrone de type (10) :



Nous l'avons isolée dans l'oximation de l'oxyde de mésityle et de la propényl-phényl-cétone. Ce produit pourrait donc être l'agent oxydant. Pour le vérifier, nous avons traité l'oxime hydroxylaminé 9 en milieu basique, sous azote et en présence de la nitrone de l'oxyde de mésityle ; nous avons effectivement isolé l'isoxazole. Mais nous avons récupéré beaucoup de nitrone et pas de cétone, cette réaction n'est donc pas très convaincante, d'autant plus que, dans les mêmes conditions, mais sans nitrone, nous avons obtenu aussi l'isoxazole. Il semble que l'agent oxydant est l'intermédiaire β hydroxylaminé lui-même, car nous avons pu déceler la présence d'ammoniac par son odeur et par les vapeurs qui bleuissent le papier pH. Le mécanisme d'oxydation serait le suivant : (Voie H sur Schéma I) :



Les tentatives d'isoler la semi carbazone de la cétone 12 n'ont pas abouti.

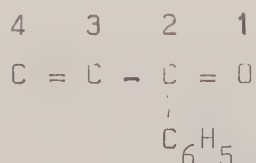
Ainsi, tous les produits proviennent de l'oxime β hydroxylaminé intermédiaire qui se forme en premier dans l'oximation, par l'attaque de l'ion NHOH^- sur les sommets C_2 et C_4 .

Il nous reste néanmoins un problème qui est de savoir si dans la formation de l'intermédiaire β hydroxylaminé 8, l'attaque de l'ion NHOH^- s'effectuait d'abord sur le sommet C_2 , suivie d'une deuxième attaque sur le sommet C_4 , ou si c'était le contraire. D'après les travaux de CASAY et collaborateurs (2), l'attaque se serait effectuée d'abord sur le sommet C_4 ; l'étude comparative des résultats de nos tableaux D et C nous permet de penser également que l'attaque s'effectue de préférence sur le sommet C_4 ; au moins 50 % - 60 % des produits obtenus se feraient par ce

processus. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'en milieu neutre, l'hydroxylamine ne réagit pas sur l'oxime éthylénique 2 pour donner l'intermédiaire β hydroxylaminé 8.

CONCLUSION

Il ressort de nos études que le pôle C_4 du système :



est particulièrement réactif dans les réactions d'oximation, et qu'il semble bien que le premier produit formé était le dérivé hydroxylaminé. Cette conclusion rejoint celles de CASEY (2) et SCOTT (4)(8) sur la réactivité de ce pôle C_4 .

Nous avons démontré, par des réactions entreprises à partir de ce dérivé β hydroxylaminé, que ce composé est responsable de la formation des produits secondaires nombreux isolés dans l'oximation, ce qui explique la difficulté d'obtenir les oximes des cétones de cette série par leur oximation directe.

REFERENCES

- 1) HARRIES DE OSA, B, 36, 2998 (1903).
- 2) D.J. CASEY, C.S. MARVEL, J. Org. Chem., 1022 (1959).
- 3) Z.Y. KYI, W. WILSON, J. Chem. Soc., 798 (1953).
- 4) F.L. SCOTT, J.C. RICORDAN, A.F. HEGARTY, Tetrahedron Letters, 537 (1963).
- 5) J. WISLICENUS, SATTLER, B, 26, 912 (1893).
- 6) RUPE, SCHEIDER, B, 28, 965 (1895).
GOLDSCHMIDT, B, 28, 986 (1895).
- 7) C. DEAUTE, D.E.S., Faculté des Sciences Paris (1970).
- 8) F.L. SCOTT, R.J. Le CONAILL, Tetrahedron Letters, 3685 (1967).
- 9) S. CORNUEL, Travaux de Thèse (1971).
- 10) Penténone (13) ; cyclopenténylphénylcétone (7) ; oxyde de mésityle.
- 11) G.S. D'ALCONTRES, G. LO VECCHIO, Gazz Chim. Ital., 90, 347 (1960).
R.G. NICETICH, Can. Chem. J., 48, 3753 (1970).
- 12) M.N. HUGHES, H.G. NICKLIN⁷ J. Chem. Soc. (A) 164 (1971).
- 13) M. DEDIEU, Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences, Paris (1968).

DEUXIEME PARTIE

-:-:-:-:-:-:-:-

CHARGES et REACTIVITE

Ces calculs ont été effectués sur un programme écrit pour IBM 1130 8 K, que nous ont aimablement communiqués MM.L.BOUSCASSE et J.METZGER(20). Nous tenons à les remercier vivement de leur précieux concours.

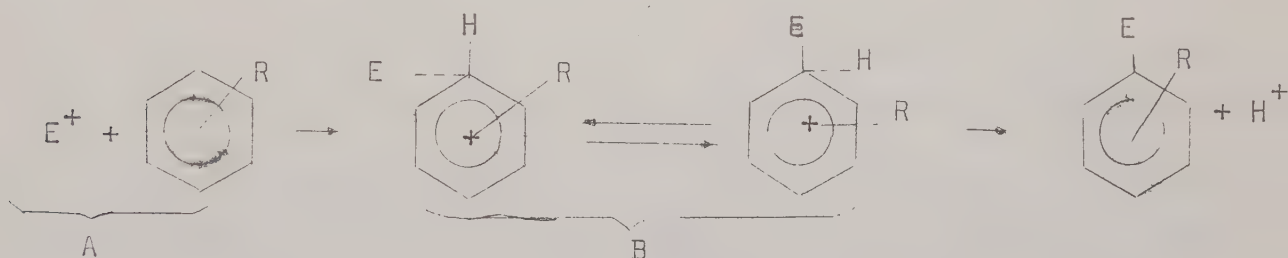
CHAPITRE I

La réaction de FRIEDEL et CRAFTS a été étudiée par les méthodes des orbitales moléculaires pour déterminer les positions d'attaque en ortho ou en para d'un phényl substitué ; mais le problème inverse qui consiste à déterminer le pôle d'attaque

4 3 2 1

en C₂ et en C₄ d'un chlorure d'acryloyle $\text{C}=\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{O}$ par le benzène n'a jamais été envisagé.

Pour résoudre le problème inverse, nous nous sommes inspirés des traitements théoriques appliqués au problème direct qui ont pour base le schéma réactionnel suivant :



Le pôle d'attaque est déterminé par l'étude des fonctions d'ondes du noyau aromatique seul (état A) ou de ce noyau à l'état transitoire B. A l'état transitoire B le réactif E entre dans l'expression de la fonction d'onde sous la forme d'un hétéroatome. Par conséquent, dans le problème inverse, le benzène jouant le rôle du réactif E, les fonctions d'ondes seront celles du chlorure d'acide à l'état fondamental ou à l'état transitoire B.

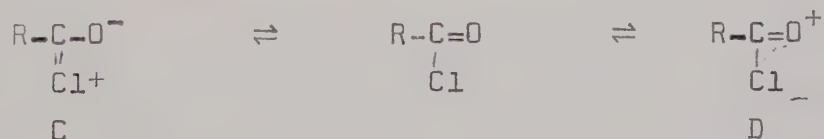
Pour le calcul des charges sur un système conjugué, il existe actuellement plusieurs méthodes. Les plus simples comme les méthodes de Hückel, Oméga, 3P, traitent uniquement les électrons π

les plus élaborés comme les méthodes de Hoffman, CNDO, englobent à la fois les électrons π et σ . Il semble que chaque méthode ait son champ d'application. Nous avons adopté la méthode 3P, qui, tout en étant une méthode simple, nécessitant peu de moyens de calcul, permet de comparer les conformations s-cis et s-trans. C'est une méthode semi-empirique dont la réussite est basée en grande partie sur le choix des paramètres initiaux. On cherche, par la suite, dans chaque calcul, à modifier légèrement ces paramètres de façon à arriver, après plusieurs cycles d'itération, à une cohérence entre deux calculs successifs. Théoriquement, l'introduction de paramètres erronés se traduirait par une divergence. Nous avons remarqué qu'en pratique, ce n'est pas toujours le cas.

Etude des chlorures d'acide.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie des calculs effectués sur les molécules de chlorures d'acide α , β éthyléniques. Quant à la fonction chlorure d'acide même, une seule étude a été faite par KLEMENKO et al. (1), en 1969, dans le cadre d'une étude générale des perturbations du groupe $\text{C}=\text{O}$ par un hétéroatome X.

Les auteurs utilisaient pour cela la méthode EHMO. L'enseignement que nous pouvons tirer de cette étude est l'intervention non négligeable de l'effet inducteur I^- du chlore en plus de son effet mésomère M^+ , c'est-à-dire que la structure électronique de la fonction chlorure d'acide est proche de la formule limite D. Cette conclusion rejoint celle trouvée par des études des spectres IR de cette fonction (2).



Ces renseignements sont utiles pour nous guider dans le réajustement des paramètres introduits au départ pour la fonction chlorure d'acide.

Pour la géométrie des chlorures d'acide, en l'absence d'information précise, nous avons pris les résultats des études des chlorures d'acide par MILLIGAN et collaborateurs (3).

$$d_{C=O} = 1,18 \text{ \AA} ; d_{C-Cl} = 1,76 \text{ \AA} ; \angle Cl-C-O = 135^\circ$$

Les coordonnées des autres atomes du système conjugué sont relevées sur les modèles moléculaires. La conformation privilégiée probable la plus stable pour les composés étudiés serait s-cis. Nous avons cependant fait des calculs sur les géométries des deux conformères s-cis et s-trans. La comparaison entre les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ observées et calculées avec interaction de configuration sert de référence pour la validité des charges obtenues.

Choix des paramètres pour la fonction chlorure d'acide.

Comme dans un chlorure d'acide le chlore a un effet inducteur I^- plus important que sur d'autres dérivés chlorés, tels le chlorobenzène ou le chlorure de vinyle, les paramètres choisis pour le chlore devaient être légèrement différents de ceux trouvés pour le chlore dans le chlorobenzène par exemple. Ils doivent refléter à la fois un effet inducteur I^- conséquent et un effet mésomère M^+ du chlore.

L'effet inducteur sur une liaison i-j se traduit par une charge résiduelle ΔQ_{ij} évaluée par la différence des électro-négativités des atomes i et j(4). Cette charge s'ajoute à la charge de coeur de l'atome non lié (5). Le potentiel d'ionisation W_i de chaque atome i et j sera par conséquent légèrement modifié. B. GRABE (6) donne une relation pour le calcul de W_i en fonction de ces changements :

$$W_i = W_i^0 + \sum_j \left[\Delta W_{ij} + \delta W_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0) \right]$$

$$\Delta W_{C(Cl)} = -0,76 \text{ eV.} ; \delta W_{CC} = 9,21 \text{ eV. \AA}^{-1}$$

Nous avons vérifié par le calcul que la répartition des charges est peu modifiée par une légère variation de W_i du carbone porteur de chlore ; l'influence du chlore par son effet mésomère est importante sur l'intégrale bicentrique γ_{C-O} que nous pouvons calculer par la formule de KON (7) :

$$\gamma_{CO} = \frac{k_{CO}}{r_{CO}^6} \quad \text{ou de GRABE} \quad \gamma_{CO}^o = \gamma_{CO}^o + \delta (r_{CO}^o - r_{CO}) \quad (6)$$

où δ est une constante ; r_{ij} : distance entre les atomes i et j
 k_{CO} : coefficient de KON relatif au carbonyle = $-8,8 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$.

En traduisant cette influence par la variation de r_{C-O} (de $1,20 \text{ \AA}$ à $1,18 \text{ \AA}$), tout en conservant pour le k_{CO} la valeur utilisée sur le chlorobenzène, les transitions $\pi - \pi^*$ calculées sont loin des valeurs expérimentales. Pour arriver à une transition théorique concordante avec le λ_{max} observé, il nous a fallu varier également k_{CO} .

Tous ces changements sur W_i et γ_{ij} sont de même nature que ceux introduits par un substituant CH_3 sur un système conjugué. Pour chaque atome H substitué par un groupe CH_3 , nous avons, d'après B. ROOS (8) :

$$\Delta W_C = 0,5 \text{ eV} \quad \delta (r^o - r) \simeq +1,5 \text{ eV}$$

Nous représentons dans le tableau I les paramètres utilisés pour les chlorures d'acide et nous représentons en dessous le diagramme électronique de ces molécules.

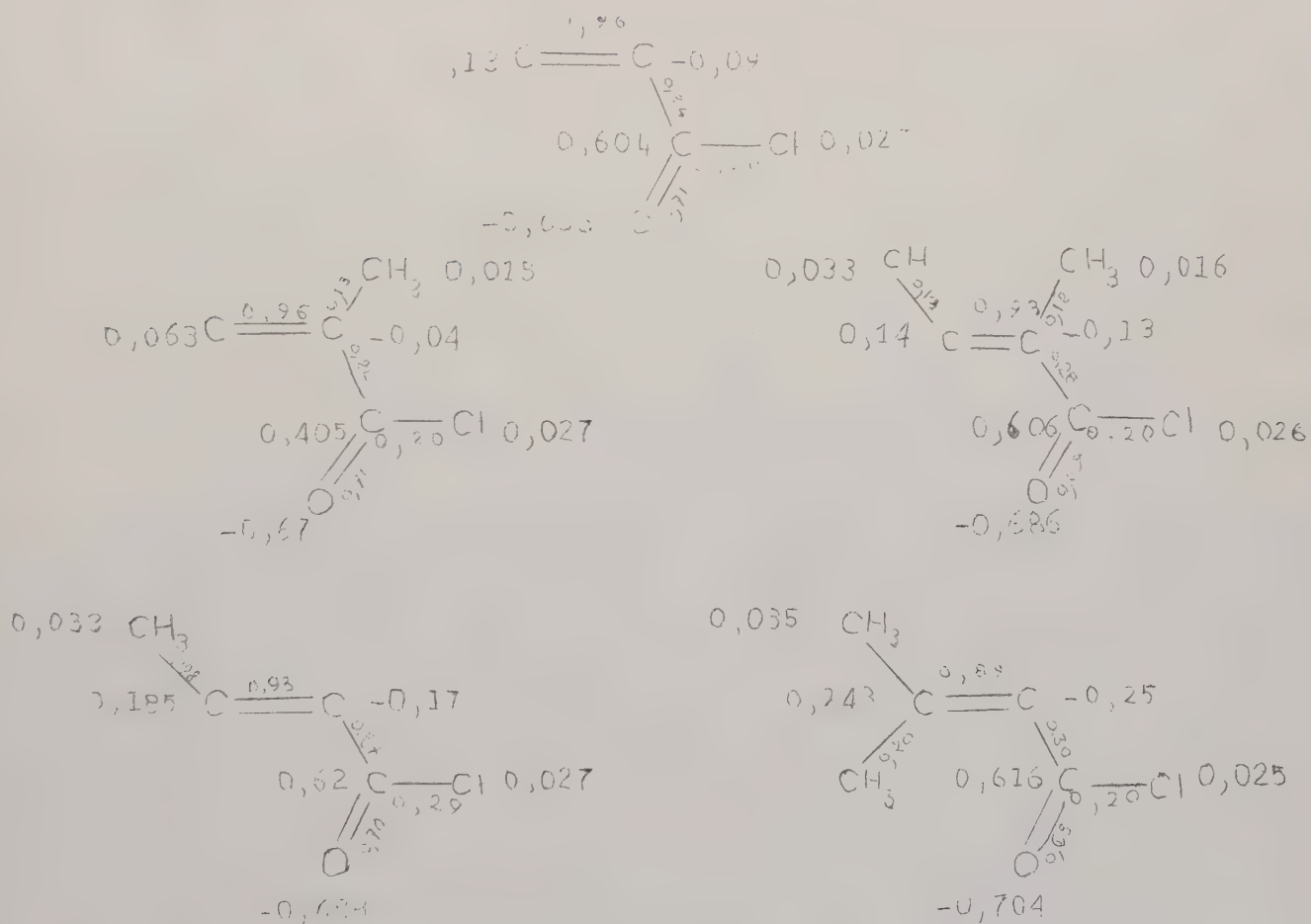
Quelques remarques sur les transferts de charge

Ces transferts sont importants sur le groupe fonctionnel chlorure d'acide ; le rapport des charges entre les atomes C_4 et C_2 étant de l'ordre de $1/5$. Chaque substituant méthyle en accroît la charge nette q^+ du carbone C_4 d'une quantité d'environ $0,05 \text{ e}$.

Sur le chlorure de vinyle ou sur le chloro-benzène, le chlore a une charge nette de 0,03 e (6). Cette charge est montée à 0,08 e dans le chloroacétylène (9). La charge trouvée pour le chlore, dans nos calculs, est d'environ 0,027 e, plus faible que les valeurs précédentes. Ce qui montre l'effet attracteur du C=O. La cohésion entre les résultats calculés ici, avec ceux trouvés par KLEMENKO (1) et ceux déduits des études en IR est donc satisfaisante.

TABLEAU I

	U_i (eV)	Z Slater (e)	ii (eV)	K_{ij} eV.Å ⁶
Cl	-26,24	3,98	12,94	C-Cl : -41,50
O	-16,02	3,98	14,48	C-O : - 5,00
C(H)	-11,58	3,3	11,67	C-C : -17,27
C(C)	-11,16	3,16	10,533	C-CH ₃ : -17,47
CH ₃	-24,79	3,04	10,01	

Diagramme des charges et indices de liaison

Dans le tableau 2 suivant, nous représentons les transitions calculées avec interaction de configuration et les maxima d'absorption en U.V. On observe que l'accord sur ces valeurs dans le chlorure d'acryloyle est excellent. Ensuite, l'effet bathochrome d'environ 10 nm dû à chaque substituant sur le système conjugué est parfaitement reproduit par les calculs, ce qui traduit la validité des paramètres que nous avons trouvés au départ de nos calculs. On trouve également dans ce tableau les énergies des conformations s-cis et s-trans de chaque chlorure d'acide : le conformère s-cis semble être toujours le plus stable.

TABEAU 2

Chlorure d'acide	obs. nm	cal. nm	eV. s-cis	eV s-trans
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl}$	213	214	- 82	- 81,5
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl}$	224	221	-114	-113
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{Cl}$	223	222	-112,2	-111,9
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{Cl}$	234	233	-142,6	-142,4
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl}$	234	232	-143,2	-141

C H A P I T R E I I

=====

CHARGE ET REACTIVITE

Les méthodes des orbitales moléculaires, généralement utilisées pour étudier la réactivité relative des composés organiques appartenant à une même famille, admettent une même variation d'entropie entre l'état initial et l'état final pour chaque composé de la série et une même énergie de solvatation des ions intermédiaires. La comparaison entre les différentes réactivités repose, par conséquent, uniquement sur les propriétés électroniques des molécules étudiées. Nous appliquons trois méthodes simples nécessitant peu de moyens de calcul pour étudier les réactivités : nous pouvons également supposer que la polarisation induite par le chlorure d'aluminium est la même sur chaque molécule.

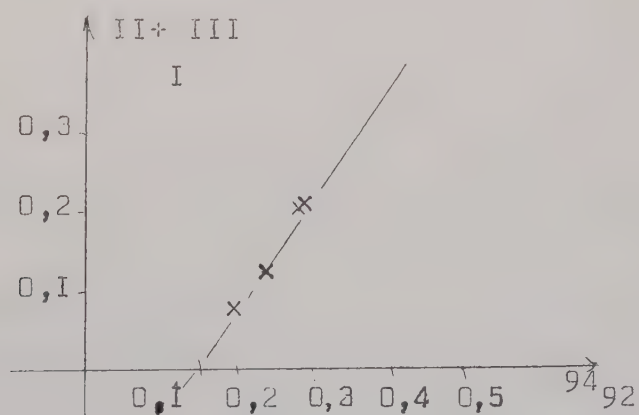
1) METHODE APPLIQUANT LA THEORIE ELECTROSTATIQUE

C'est la plus simple. La fonction d'onde est celle de l'état fondamental du chlorure d'acide. Elle ne renseigne pas sur l'état transitoire. On présume seulement, que le pôle le plus réactif est celui celui qui porte la charge q^+ la plus élevée. Malgré la simplicité de conception, cette méthode, appliquée à notre cas, donne des résultats très proches de la réalité. Nous remarquons dans les diagrammes de charge, que la charge q^+ sur le C_2 est toujours supérieure à la charge q^+ sur le C_4 . Le rapport des charges est encore égal à 1/3 sur le β,β diméthyl acryloyle. L'attaque sur le pôle C_2 est donc toujours prépondérante, ce qui est généralement vérifié. Nous reportons dans le tableau suivant, les résultats expérimentaux, les charges et leur rapport :

TABLEAU 3

Chlorure d'acide	I	II+III	q_2	q_4	q_4/q_2	II+III/I
Méthacrylique	100	0	0,40	0,06	0,15	0
Acrylique	92	8	0,60	0,13	0,21	0,08
Tiglique	89	11	0,60	0,14	0,23	0,12
Crotonique	82	18	0,62	0,18	0,29	0,22
$\beta\beta$ diméthyl- acrylique	4	96	0,64	0,24	0,39	24

En traçant la courbe représentative de la variation du rapport des produits II+III/I en fonction des rapports q_4/q_2 nous avons trouvé une droite. Seul le cas du chlorure de $\beta\beta$ diméthyl-acrylique s'en écarte, et ce, de beaucoup. La variation des rapports q_4/q_2 est cependant normale pour toute la série. L'origine de l'écart est dans le changement brutal du rapport des produits I et II, qui passe de 0,2 à 24.



2) METHODE APPLIQUANT LA THEORIE DYNAMIQUE

Dans cette théorie, on considère les perturbations causées par l'approche des réactants $R-\dot{C}O$ et C_6H_6 sur les intégrales coulombiennes et d'échange : soient : $\delta\alpha_i$, $\delta\beta_{ij}$. L'énergie initiale aura changé d'une quantité ΔE . A un ΔE le plus petit correspondra le pôle le plus réactif. Comme la variation de ΔE suit celle de l'hamiltonien ΔH

$$\Delta H \longrightarrow \Delta E$$

on procède par l'évaluation de ΔH .

$$\Delta H = \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \delta\alpha_i + \frac{\partial H}{\partial \beta_{ij}} \delta\beta_{ij} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha_i^2} \delta\alpha_i^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha_i \partial \beta_{ij}} \delta\alpha_i \delta\beta_{ij} + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta_{ij}^2} \delta\beta_{ij}^2 \right] + \dots$$

En négligeant les termes diagonaux $\delta\alpha_i \delta\beta_i$, on peut mettre ΔH sous la forme $\Delta H = \Delta H_\alpha + \Delta H_\beta$.

Expression de ΔH_α

$$\Delta H_\alpha = \sum_i q_i \delta\alpha_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \pi_{ij} \delta\alpha_i \delta\alpha_j \quad \left\{ \begin{array}{l} q_i = \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \\ \pi_{ij} = \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \end{array} \right.$$

En écrivant : $\delta\alpha_i = X \beta$; $\pi_{ij} = \frac{Y}{\beta}$ $\delta\alpha_j = f(\delta\alpha_i)$

β : intégrale d'échange du benzène,
on arrive à une expression simple :

$$\Delta H_\alpha = QX + RX^2$$

Expression de ΔH_{β}

Par un même processus ΔH_{β} peut se mettre sous la forme $\Delta H_{\beta} = UX + VX^2$.

Dans la pratique, on vérifie que la variation sur α est assez désordonnée, seule celle sur β_{ij} suit la réactivité. Si on néglige les termes du second degré (10), on a :

$$\Delta H \simeq \Delta H_{\beta_{ij}} \simeq \sum_j p_{ij} X \beta$$

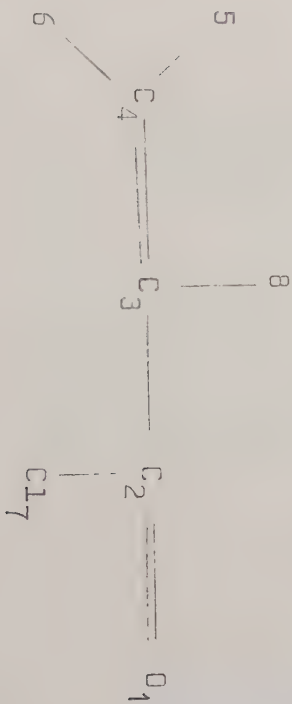
Pour une charge entière $X = -\frac{e^2}{R}$ où R est la distance entre le centre d'attaque i et le réactant, β étant négatif entraîne X positif, donc le pôle le plus actif sera celui dont la somme des indices de liaison est la plus faible. Ceci est pleinement vérifié dans le cas de la réaction de Diels-Alder (11).

Nous représentons dans le tableau de la page suivante les indices de liaison relatifs au pôle C_4 et C_2 , leur somme et leurs rapports, ainsi que les proportions des produits (I) et (II).

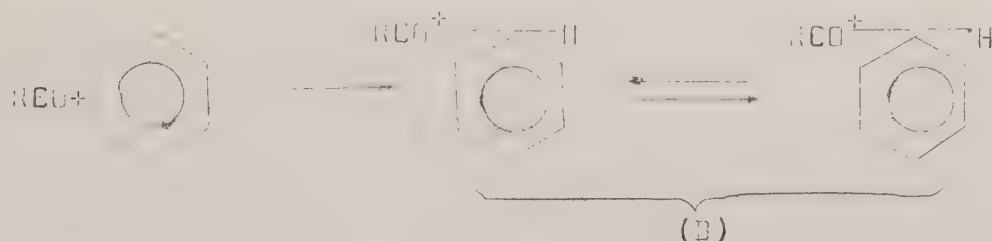
En amplitude, on peut dire que les $\sum_j p_{2j}(C_2)$ et $\sum_j p_{4j}(C_4)$ des deux pôles C_2 et C_4 sont du même ordre de grandeur. Leurs rapports restent très voisins de 1. L'attaque serait donc aussi favorable sur un pôle que sur un autre. Le cas du chlorure de $\beta\beta$ diméthyl-acryloyle est toujours en écart par rapport aux autres.

TABLEAU IV

Composé	$P_{ij}(C_4)$			$\sum P_{ij}(C_4)$	$P_{ij}(C_2)$			$\sum P_{ij}(C_2)$	$\frac{\sum P_{ij}(C_4)}{\sum P_{ij}(C_2)}$	$\frac{II+III}{I}$
	4-3	4-5	4-6		2-1	2-3	2-7			
$CH_2:CCH_3COCl$	0,96			0,96	0,71	0,15	0,20	1,06	0,90	0,0
$CH_2:CHCOCl$	0,965			0,965	0,71	0,24	0,20	1,15	0,85	0,08
$CH_3CH:CCH_3COCl$	0,93	0,19		1,12	0,69	0,28	0,20	1,17	0,95	0,12
$CH_3CH:CHCOCl$	0,95	0,19		1,14	0,69	0,26	0,20	1,16	0,98	0,22
$(CH_3)_2C:CHCl$	0,89	0,20	0,20	1,39	0,68	0,30	0,20	1,18	1,09	24,0



- 3) Un autre processus plus élaboré pour étudier l'état dynamique consiste à construire l'hamiltonien de l'état transitoire B.



NAGATA et Al. (12) considèrent le groupe $\text{RCO}^+ \text{---} \text{H}$ comme un pseudo-hétéroatome X attaché au pôle i et calculent la charge q_x^i ; l'intensité de cette charge traduit l'importance du recouvrement. Ils arrivent par cette méthode à une notion de superdélocalisabilité S pour comparer la réactivité entre deux réactants différents, et à celle de l'électron frontière F pour comparer les réactivités des différents pôles sur une molécule. Cette dernière concerne notre cas.

$$\Delta E \quad \mathcal{H}_i \approx \frac{2 \gamma_t}{\sqrt{C_i}}$$

où γ_t : intégrale de résonance de $\text{RCO}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ qu'on cherche par tâtonnement, $\gamma_t = 2$

C_i : coefficient relatif à l'atome i sur l'orbitale frontière.
Au plus grand C_i correspond un ΔE plus petit.

Cette notion d'électron frontière est par la suite affinée par BROWN (13) qui évalue l'énergie d'activation :

$$W_i = E_B^i - E_A$$

E_B^i : énergie de l'état transitoire B avec RCO^+ attaché au pôle i.

E_A : énergie de l'état initial.

BROWN arrive à un indice de réactivité Z dont la forme est la suivante :

$$Z = Y + \frac{2g_e^2 C_i^2}{Y}$$

g_e : paramètre représentant l'interaction entre l'orbitale de RCO^+ et l'orbitale 2p de C_6H_6 ; $g_e = 0,5$.

C_i^2 : densité de charge ρ de l'atome i dans l'orbitale frontière.

Y : différence entre le potentiel d'ionisation de C_6H_6 et l'affinité électronique de RCO^+ . Ce terme doit être positif pour que la réactivité marche.

Par conséquent, à un C_i^2 le plus élevé correspondra le pôle le plus réactif.

Nous relevons dans le tableau suivant les C_i des positions 2 et 4 des couches frontières et leurs rapports.

TABLEAU 5

Composé	C_2	C_4	$ C_4/C_2 $	$(C_4/C_2)^2$
$\text{CH}_2:\text{CCH}_3\text{-CO-Cl}$	-0,194	0,486	2,5	6,3
$\text{CH}_2:\text{CH-CO-Cl}$	-0,276	0,342	1,25	1,26
$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CCH}_3\text{-CO-Cl}$	-0,080	0,516	6,46	41,50
$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH-CO-Cl}$	-0,211	0,374	1,77	3,15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}:\text{CH-CO-Cl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-0,114	0,409	3,59	12,80

Nous observons que dans les orbitales frontières, la charge π nette est toujours nettement localisée sur le carbone C_4 , ce qui serait conforme à la formule limite $\text{--}\overset{+}{C}\text{--CH=C--O--}\longrightarrow \text{AlCl}_4^-$ envisagée pour l'entité réagissante de DIPPY, et l'attaque pourrait se concentrer sur ce pôle. Donc, les méthodes de NAGATA (12) et de BROWN nous permettent d'entrevoir la possibilité d'une activité aussi grande, sinon plus grande, du pôle C_4 que sur le pôle C_2 ; ce que les densités de charges ne peuvent jamais traduire. Mais les variations des rapports C_4/C_2 d'une molécule à une autre ne sont pas régulières. Le cas du chlorure de α , β diméthylacryloyle est particulièrement aberrant. KLOPMANN (15) et récemment CHALVET et DAUDEL (16) avaient montré le mérite de la méthode par délocalisation dans l'étude de la réactivité chimique. Dans cette méthode, on évalue l'énergie des états transitoires avec les intégrales coulombiennes et de recouvrement α et β , et on étudie les variations des énergies d'activation $\Delta E^\ddagger$ en fonction de α_r et β_{rs} entre le site d'attaque C_r sur le substrat et C_s sur le réactant. Cette énergie est exprimée par la relation suivante :

$$\Delta E^\ddagger = \frac{2C_{rm}^2 C_{sn}^2 \beta_{rs}^*}{E_m^* - E_n^*}$$

où C_{rm} , C_{sn} sont les densités des charges frontières sur les atomes C_r et C_s dans les couches frontières m et n du substrat et du réactant. E_m^* et E_n^* les énergies des couches frontières, où l'on peut inclure les énergies de solvatation par les relations de KLOPMANN. Dans notre étude, le réactant est le benzène, lequel fait intervenir des électrons sur la 3ème couche dégénérée dont $C_{s3} = \text{Cte}$. Pour calculer les termes C_{rm} et E_m^* du substrat, nous avons considéré le système conjugué à quatre centres C=C-C=O ; les substituants chlore ou méthyle sont traduits par des incréments sur les intégrales coulombienne ou de recouvrement du carbone porteur. L'avantage de notre système est de permettre l'introduction de l'effet de polarisation exercé par le chlorure d'aluminium sur le carbonyle. En effet, sans le catalyseur, nous avons un

carbone C_2 perturbé uniquement par l'atome de chlore ($\delta\alpha_{C_2} \approx +0,1\beta$), si le chlore s'est dissocié, laissant derrière lui un carbocation C_2^+ , l'incrément $\delta\alpha_{C_2}$ passerait à une valeur voisine de 2β . Suivant les conditions opératoires, $\delta\alpha_{C_2}$ serait intermédiaire entre ces deux valeurs extrêmes.

Les paramètres que nous avons choisis pour nos calculs sont les suivants : $\alpha_C = 0$; $\alpha_O = 1,5$; $\alpha_{CH_3} = -0,1$;

$\beta_{C=O} = \beta_{C=C} = 0,9$; $\beta_{C-CH_3} = 0,05$ en unité β (17).

Nous avons effectué des calculs avec des valeurs variables de $\delta\alpha_{C_2}$ et de $\beta_{C_r-C_s}$: $0,1 < \delta\alpha_{C_2} < 2,0$; $0,2 < \beta_{rs} < 0,9$.

Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux 6 et 7 des pages suivantes.

Dans les graphiques suivants, nous avons représenté les variations de la différence des énergies d'activation pour une attaque sur le pôle C_2 ou le pôle C_4 en fonction de α_{C_2} ou de β_{rs} :

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \Delta E^\ddagger(C_2) - \Delta E^\ddagger(C_4) ; \quad \Delta\Delta E^\ddagger = f(\alpha_{C_2}), \quad \Delta\Delta E^\ddagger = f(\beta_{rs})$$

Nous observons, d'après ces courbes, qu'aux faibles valeurs de $\delta\alpha_{C_2}$ (polarisation induite par $AlCl_3$ faible), l'attaque sur le pôle C_2 est prépondérante dans toutes les molécules étudiées. L'écart $\Delta\Delta E^*$ diminue cependant avec le nombre des substituants méthyles. Cette diminution est plus forte pour un substituant en β qu'en α ($\Delta\Delta E^* = 1,66\beta$ pour le chlorure d'acryloyle, et $0,89\beta$ pour le chlorure de β -diméthylacryloyle). Puis, à mesure que $\delta\alpha_{C_2}$ augmente, les $\Delta\Delta E$ diminuent dans tous les cas pour s'annuler vers un $\delta\alpha_{C_2} \neq 1,2\beta$. Dans cette zone, l'attaque

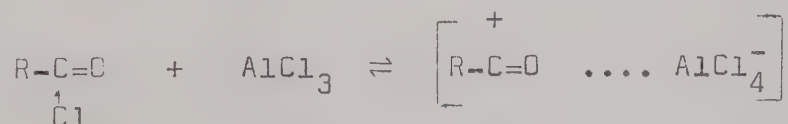
	C_2	C_4	C_2	$E-E_n$	C_2^2				C_2^2				β_{rs}
					0,2	0,5	0,7	0,9	0,2	0,5	0,7	0,9	
	C_2	C_4	C_2	$E-E_n$	0,2	0,5	0,7	0,9	0,2	0,5	0,7	0,9	
$CH_2:CHCCl$	0,1 0,5 1,0 1,5 2,0	0,777 0,694 0,557 0,419 0,309	-0,165 -0,237 -0,339 -0,415 -0,450	-0,28 -0,22 -0,12 -0,02 +0,06	0,024 0,019 0,012 0,007 0,004	0,151 0,120 0,077 0,044 0,024	0,295 0,236 0,152 0,086 0,046	0,488 0,390 0,251 0,142 0,077	0,001 0,002 0,005 0,007 0,008	0,007 0,014 0,030 0,043 0,050	0,013 0,027 0,056 0,084 0,100	0,022 0,045 0,093 0,139 0,164	
$CH_3CH:CHCCl$	0,1 0,5 1,0 1,5 2,0	0,732 0,643 0,503 0,367 0,253	-0,193 -0,266 -0,362 -0,424 -0,443	-0,34 -0,28 -0,17 -0,06 +0,03	0,021 0,016 0,010 0,005 0,003	0,134 0,103 0,053 0,034 0,017	0,263 0,202 0,124 0,166 0,034	0,434 0,334 0,205 0,109 0,056	0,001 0,003 0,005 0,007 0,008	0,009 0,020 0,033 0,045 0,049	0,018 0,038 0,064 0,088 0,096	0,030 0,064 0,106 0,146 0,159	
$(CH_3)_2C:CHCCl$	0,1 0,5 1,0 1,5 2,5	0,681 0,590 0,449 0,318 0,223	-0,213 -0,293 -0,386 -0,427 -0,434	-0,40 -0,32 -0,21 -0,19 +0,01	0,016 0,015 0,008 0,004 0,002	0,116 0,096 0,050 0,025 0,001	0,227 0,170 0,098 0,049 0,025	0,376 0,281 0,162 0,081 0,040	0,002 0,003 0,006 0,007 0,007	0,011 0,021 0,036 0,045 0,047	0,023 0,028 0,070 0,089 0,093	0,038 0,069 0,177 0,147 0,152	
$CH_2:CCH_3CCl$	0,1 0,5 1,0 1,5 2,0	0,766 0,670 0,518 0,375	-0,157 -0,243 -0,339 -0,401	-0,37 -0,30 -0,19 -0,07	0,023 0,018 0,011 0,006	0,147 0,112 0,067 0,035	0,288 0,220 0,131 0,068	0,475 0,364 0,217 0,113	0,001 0,002 0,005 0,006	0,007 0,015 0,030 0,040	0,014 0,029 0,076 0,079	0,023 0,048 0,093 0,130	
$CH_3CH:CCH_3CCl$	0,1 0,5 1,0 1,5 2,0	0,718 0,616 0,461 0,323 0,224	-0,198 -0,273 -0,360 -0,406 -0,411	-0,43 -0,35 -0,23 -0,11 +0,01	0,020 0,015 0,008 0,004 0,002	0,129 0,095 0,053 0,026 0,002	0,252 0,186 0,104 0,051 0,024	0,417 0,307 0,172 0,084 0,048	0,002 0,003 0,005 0,006 0,007	0,010 0,019 0,033 0,041 0,042	0,019 0,036 0,064 0,081 0,083	0,032 0,060 0,105 0,134 0,137	

	10 ⁻¹ E _{C₄} [≠]	10 ⁻¹ E _{C₂} [≠]	ΔΔ E _{C₂} [≠] = Δ E _{C₂} [≠] - Δ E _{C₄} [≠]
	C ₂ \ 0,2 0,5 0,7 0,9	0,2 0,5 0,7 0,9	0,2 0,5 0,7 0,9
CH ₂ :CHCOC1	0,1 -0,86 -5,40 -10,5 -17,4 0,5 -0,86 -5,45 -10,7 -17,7 1,0 -0,10 -6,42 -12,6 -20,9 1,5 -3,50 -2,20 -43,0 -71,0 2,0 0,66 4,00 7,66 12,8	-0,04 -0,24 -0,47 -0,78 -0,09 -0,64 -1,24 -2,06 -0,38 -2,40 -4,69 -7,76 -3,45 -21,5 -42,2 -69,5 1,33 8,42 16,5 10,7	0,08 0,52 1,00 1,66 0,77 0,48 0,95 1,57 -0,28 0,40 0,80 1,32 0,01 0,05 0,09 0,15 0,07 0,44 0,88 0,22
CH ₃ CH:CHCOC1	0,1 -0,62 -3,94 -7,73 -12,8 0,5 -0,57 -3,68 -7,21 -11,9 1,0 -0,59 -3,70 -7,29 -12,1 1,5 -0,83 -5,66 -11,0 -18,2 2,0 1,00 5,66 11,3 18,6	-0,04 -0,27 -0,53 -0,82 -0,11 -0,70 -1,38 -2,28 -0,31 -1,92 -3,78 -6,23 -1,20 -7,50 -14,7 -24,3 2,60 16,3 32,0 53,0	0,06 0,37 0,72 1,19 0,05 0,30 0,58 0,96 0,03 0,18 0,35 0,58 -0,04 -0,18 -0,37 -0,62 0,16 1,07 2,10 3,43
(CH ₃) ₂ C:CHCOC1	0,1 -0,45 -2,90 -5,67 -9,40 0,5 -0,47 -3,00 -5,31 -8,78 1,0 -0,38 -2,38 -4,66 -7,71 1,5 -0,21 -1,31 -2,58 -4,26 2,0 2,00 1,20 25,0 40,0	-0,29 -0,05 -0,57 -0,95 -0,66 -0,11 -0,89 -2,15 -1,71 -0,28 -3,36 -5,52 -2,40 -0,38 -4,69 -7,74 47,0 7,50 92,0 152	0,04 0,26 0,51 0,84 0,04 0,23 0,44 0,66 0,01 0,07 0,11 0,22 -0,02 -0,11 -0,21 -0,35 0,55 4,58 6,70 11,2
CH ₂ :CCH ₃ COC1	0,1 -0,62 -3,97 -7,78 -12,8 0,5 -0,60 -3,73 -7,33 -12,1 1,0 -0,58 -3,52 -6,90 -11,4 1,5 -0,86 -5,00 -9,71 -16,1	-0,03 -0,19 -0,37 -0,62 -0,08 -0,49 -0,96 -1,60 -0,24 -1,51 -4,00 -4,89 -0,91 -5,74 -11,3 -16,6	0,06 0,38 0,74 1,22 0,05 0,32 0,64 1,04 0,03 0,20 0,29 0,65 0,01 -0,07 -0,16 -0,24
CH ₃ C:CCH ₃ COC1	0,1 -0,46 -3,00 -5,86 -9,70 0,5 -0,43 -2,71 -5,31 -8,77 1,0 -0,35 -2,30 -4,52 -7,48 1,5 -0,36 -2,36 -4,64 -7,64 2,0 2,00 1,20 24,0 48,0	-0,04 -0,22 -0,44 -0,74 -0,09 -0,53 -1,03 -1,71 -0,23 -1,41 -2,77 -4,56 -0,60 -3,75 -7,36 -12,2 6,80 42,2 83,0 137	0,04 0,28 0,54 0,90 0,03 0,22 0,43 0,71 0,01 0,09 0,17 0,29 -0,02 -0,14 -0,27 -0,45 0,48 4,11 5,90 8,89

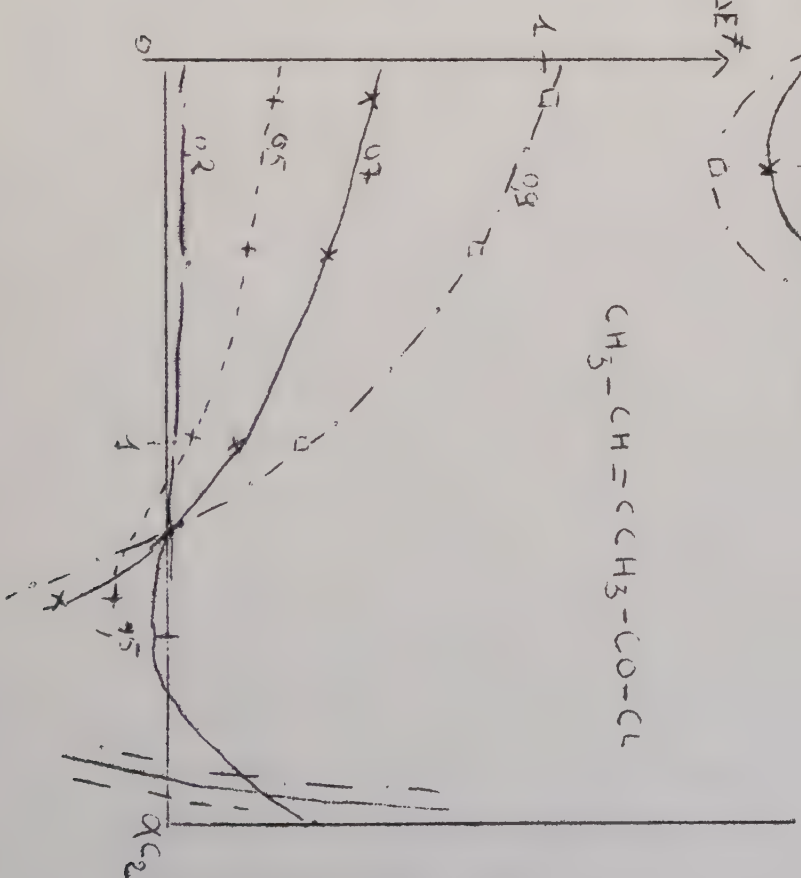
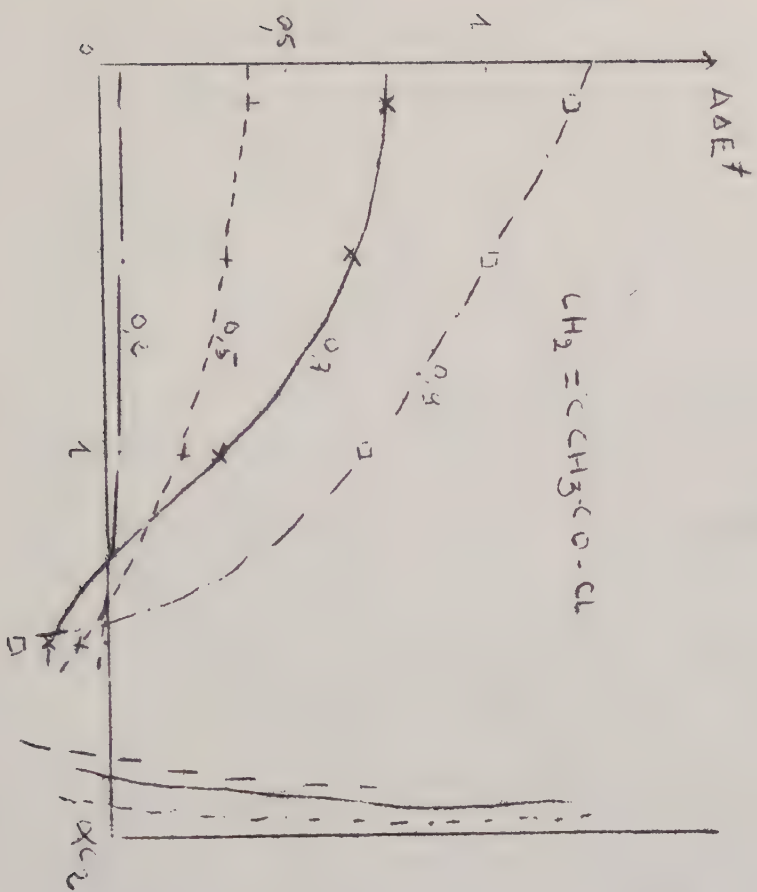
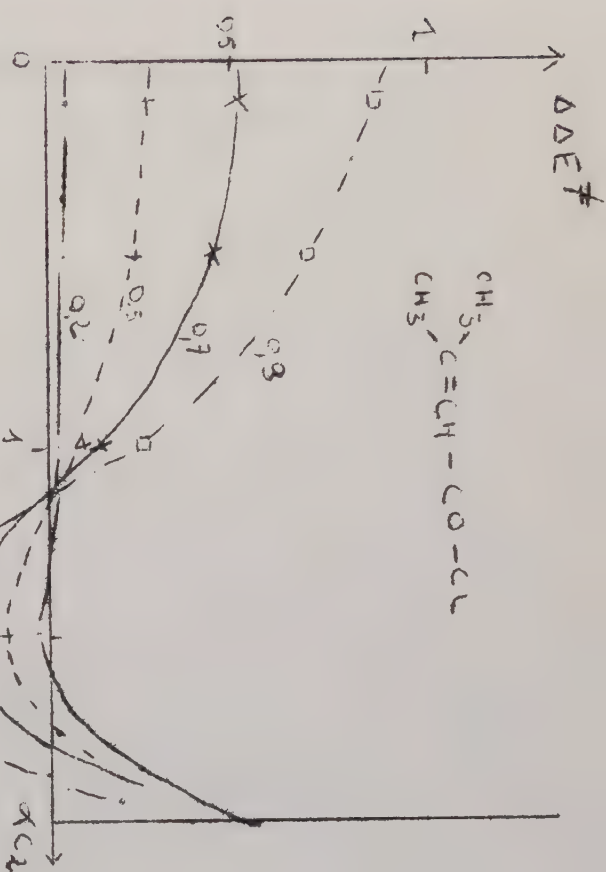
1.

est aussi probable sur le pôle C_2 que sur le pôle C_4 . Si ρ_{C_2} continue à augmenter, les composés substitués en β présentent une activité plus grande pour le pôle C_4 que pour le pôle C_2 ($\Delta \Delta E \neq < 0$). Ceci est particulièrement intéressant, car c'est la première fois que nous avons pu traduire d'une façon nette par des méthodes théoriques, les résultats expérimentaux. En effet, le renversement des réactivités entre les pôles C_2 et C_4 est observé pour le chlorure de $\beta\beta$ diméthylacryloyle (4 % de produit I, 96 % de produit II+III). Ce renversement serait également possible sur les autres composés méthylés. D'après les graphiques, il semble que nos conditions opératoires correspondent à un $\rho_{C_2} \neq 1,2$

A cet endroit, seul le chlorure de $\beta\beta$ diméthylacryloyle présente l'inversion des réactivités entre les deux pôles. Quand nous avons changé l'ordre d'introduction des réactifs, ($AlCl_3$ ajouté par pincées sur le chlorure d'acryloyle), il est observé que ce même chlorure de $\beta\beta$ diméthylacryloyle donnait 76 % de produit I et 24 % de produit II+III, c'est-à-dire tout à fait l'inverse des proportions obtenues par la méthode usuelle (4 % de I et 96 % de II+III). Ces résultats, apparemment singuliers, ne sont jamais observés jusqu'à présent. En général, un changement dans les méthodes opératoires entraîne une variation légère dans les proportions des produits obtenus, mais jamais il n'y avait une inversion aussi nette. P.H. GORE (18) avait invoqué la polarisation pour expliquer les variations dans les proportions des produits obtenus. A la lumière de nos courbes, cette singularité n'en est plus une. Quand on ajoute le chlorure d'acide sur le complexe $AlCl_3$ - solvant ; $AlCl_3$ est toujours en excès par rapport au chlorure d'acide ; il provoque une polarisation importante de la fonction $C=O$.



et fait que le carbone C_2 a une charge positive nette importante ($\rho_{C_2} \neq 1,2$). A cette valeur, le pôle C_4 est, d'après le



graphique, plus réactif que le pôle C_2 . Si on ajoute le chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acide, le catalyseur, étant toujours en défaut par rapport au chlorure, ne peut provoquer qu'une polarisation faible sur l'ensemble des chlorures d'acide ; par conséquent, la charge positive nette sur le C_2 devrait être plus petite ; nous remontons la courbe vers la gauche. Or, dès la valeur $\alpha_{C_2} \neq 1,1\beta$, le pôle C_2 est déjà plus réactif que le pôle C_4 . En fait, étant donné le rapport des produits I et II, nous pouvons estimer que dans ce cas, $\alpha_{C_2} \neq 0,6\beta$.

Sur toutes les courbes, nous observons un regain de l'activité du pôle C_2 à partir de $\alpha_{C_2} \neq 1,5\beta$. Un α_{C_2} proche de 2 correspond à un état transitoire dissocié :



+ Nous concevons que la charge π nette sur le carbocation $R-C=O$ est principalement localisée sur le pôle C_2 et que dans un milieu très polaire la charge nette contrôle l'activité.

En conclusion, nous avons exploré plusieurs méthodes pour étudier la réactivité des pôles C_2 et C_4 des chlorures d'acryloyle dans une réaction de FRIEDEL et CRAFTS. Les méthodes simples, (densité de charge ou indice de valence libre), permettent de suivre les variations de l'activité avec le nombre des substituants méthyles sur le radical vinylique. Elles ne montrent pas de façon nette que, dans certains cas, le pôle C_4 puisse devenir plus réactif. Les méthodes élaborées, où l'ensemble substrat et réactant sont considérés dans l'état transitoire, donnent des résultats meilleurs, en particulier la méthode par délocalisation. En fait, nous n'avions pas un réactant mais deux : le benzène et le chlorure d'aluminium ; le premier agit en agent nucléophile, le second en agent polarisant. La faiblesse des méthodes simples est de ne pas tenir compte du rôle joué par le chlorure d'aluminium. Quand nous avons trouvé un moyen pour introduire l'effet de la polarisation induite du catalyseur sur le carbonyle, par une variation sur l'intégrale coulombienne du carbone C_2 , nous avons pu expliquer par les calculs nos résultats expérimentaux.

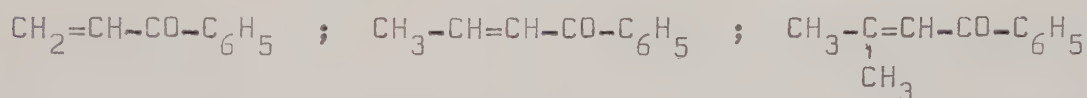
C H A P I T R E I I I

=====

CALCUL DE LA DISTRIBUTION DES CHARGES DANS LES

ALCENYL-PHENYL-CETONES

Nous verrons dans l'étude conformationnelle, 3ème partie, que les cétones ayant un substituant méthyle en α , ne sont pas planes. Par conséquent, les calculs des charges ne sont possibles que pour les trois cétones suivantes :



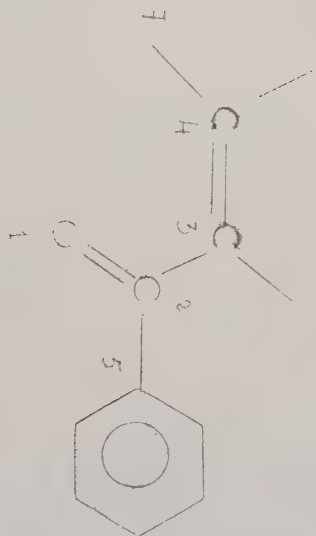
Les coordonnées des différents atomes sont relevées sur des modèles moléculaires dans la conformation s-cis. La conformation s-trans n'est pas plane. Les paramètres utilisés sont les paramètres usuels.

TABLEAU des paramètres utilisés.

W_i (eV)	Z slater(e)	χ_{ii} (eV)	k_{ij} eV.Å ⁶
O -16,02	3,98	14,48	C-O : - 6,8 pour CH ₃ COC ₆ H ₅ - 7,5 pour C:CCOC ₆ H ₅
C(O) -11,50	3,34	11,67	C-C : -17,47
C(C) -11,16	3,16	10,53	C- $\ddot{\text{C}}\text{H}_3$: -17,47
$\ddot{\text{C}}\text{H}_3$ -24,79	3,04	10,01	C- $\ddot{\text{C}}\text{H}_2$: -17,47
$\ddot{\text{C}}\text{H}_2$ -21,09	3,04	10,01	$\Delta W_{\text{C}-\text{C}}$: 0,40
			$\Delta K_{\text{C}-\text{C}}$: 0,45

Molécule	1	2	5	3	4	6	7	λ_{max} (en nm) obs., cal.	E_{ev}
$\text{CH}_2\text{:CH-CO-C}_6\text{H}_5$	-0,59	0,52	-0,04	-0,09	0,15			254 254	- 99,6
$\text{CH}_3\text{:CH:CH-CO-C}_6\text{H}_5$	-0,61	0,53	-0,03	-0,18	0,22	0,036		257 260	-132,2
$(\text{CH}_3)_2\text{C:CH-CO-C}_6\text{H}_5$	-0,62	0,53	-0,03	-0,26	0,28	0,04	0,04	261	-162,54

TABLEAU Des densités des charges dans les Alcényl-phényl-cétones



Nous avons vu dans les études chimiques que les produits isolés dans l'oximation sont issus en grande partie, d'une oxime hydroxylaminée $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NHOH})-\text{CH}_3$ dont la formation résulte d'une

attaque primaire de la cétone conjuguée sur le carbone C_4 . Une attaque sur le C_2 aurait désactivé la liaison éthylénique. Ces considérations ont amené la proportion de l'attaque sur le pôle C_4 à une valeur supérieure à 55 % dans le cas de la propényl-phényl-cétone; d'après les produits isolés.

La méthode utilisant la charge π nette donne cependant la prépondérance à une attaque sur le pôle C_2 , comme pour les chlorures d'acide.

Nous relevons dans le tableau suivant les charges sur les pôles C_2 et C_4 et leurs rapports :

TABLEAU I

	q_{C_2}	q_{C_4}	q_4/q_2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,52	0,15	0,28
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,53	0,22	0,41
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,53	0,28	0,52

L'activité du C_4 croît régulièrement avec le nombre des substituants méthyles sur ce pôle, mais elle reste inférieure à celle du pôle C_2 . Si nous prenons le cas du système conjugué $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ et comparons les rapports des charges q_4/q_2 , les rapports des attaques sur les deux pôles entre les cas $\text{X} = \text{phényl}$ et $\text{X} = \text{chlore}$, nous avons les résultats suivants :

TABLEAU II

	q_4/q_2	attaque (C_4/C_2)
Chlorure	0,29	0,22
Phényl cétone	0,41	> 1

Le taux de l'attaque sur le C_4 croît avec le taux des charges, ce qui est rassurant. Pour un même rapport des charges, l'attaque sur le C_4 est plus importante sur la cétone que sur le chlorure d'acide.

Dans le tableau suivant, nous avons relevé les indices de liaison et leurs sommes :

TABLEAU III

Molécule	$p_{ij}C_2$			$\sum p_{ij}C_2$	$p_{ij}C_4$			$p_{ij}C_4$	$\frac{\sum 4}{\sum 2}$
	2-1	2-5	2-3		4-3	4-6	4-7		
$CH_2=CH-CO-C_6H_5$	0,76	0,28	0,19	1,23	0,95			0,95	0,77
$CH_3CH=CH-CO-C_6H_5$	0,75	0,30	0,19	1,24	0,92	0,20		1,12	0,90
$CH_3C(=CH-CH_3)-CO-C_6H_5$	0,73	0,33	0,18	1,24	0,88	0,20	0,20	1,28	1,03

La $\sum p_{ij}C_4$ croît avec le nombre des substituants méthyles, alors que celle du C_2 reste constant. Cela traduit une diminution de la réactivité du C_4 de haut en bas. Plus actif que le C_2 dans les deux premiers cas, le C_4 l'est moins dans le troisième cas. Les rapports sont cependant voisins de 1 comme avec les chlorures

d'acide (0,9 pour les deux types de composés dans le cas du

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}$, c'est-à-dire que l'attaque est à la fois possible sur les deux pôles.

Nous relevons dans le tableau suivant les densités de charges dans les orbitales frontières :

TABLEAU IV

Molécule	C_2	C_4	C_4/C_2	$(C_4/C_2)^2$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,187	0,417	2,22	4,95
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,13	0,465	3,58	10,28
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,08	0,45	5,62	31,50

Les charges frontières sur le C_4 sont nettement supérieures à celles sur le C_2 ; c'est-à-dire que le pôle C_4 est toujours plus réactif. L'attaque débute sur le C_4 comme l'ont observé CASEY et al, F. SCOTT et al. (19) et nous-mêmes.

Dans la méthode par délocalisation, nous avons envisagé un état transitoire où l'anion hydroxylaminé NHOH pouvait attaquer les pôles C_2 ou C_4 du système conjugué $\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}$. L'énergie de cet

état sera fonction de la distance entre les réactants et de la basicité de l'anion hydroxylaminé. L'intégrale α_N qui traduit cette basicité était proche de la valeur $\alpha + 0,1 \beta$ du carbanion C. Pour pouvoir suivre la réactivité relative des deux pôles C_2 et C_4 , nous avons calculé avec des valeurs suivantes de α_N : 0,1 ; 0,0 ; -0,2 β . Les intégrales d'échange β_{N-C} sont prises égales à 0,3 β pour l'état initial et 0,7 β pour l'état proche de l'état final. Nous groupons dans le tableau V les énergies des états transitoires pour les trois cétones étudiées.

On remarque que l'attaque sur le pôle C_4 demande une énergie plus faible que celle sur le pôle C_2 , $\Delta E = E_4 - E_2 = 0,04 \beta$. Cette différence d'énergie d'activation diminue quand la basicité du réactant croît ; elle passe de 0,04 pour $\chi_{N^-} = 0,1$ à 0,01 β pour $\chi_{N^-} = -0,2$. Autrement dit, quand la base est forte, elle ne fait plus de distinction entre les deux pôles. Mais à l'état proche de l'état final, $(\beta_{N-C} = 0,7 \beta)$ ΔE est voisine de 0,17 β , indépendante de la base. Ces conclusions sont en accord avec les résultats trouvés expérimentalement, elles permettent en plus, d'avoir une idée sur le processus de formation de l'oxime β hydroxylaminée isolée en premier lieu dans l'oximation de la propényl phényl cétone. Pour ce composé, il n'y a pas de doute que l'attaque débute sur le C_4 .

En conclusion, dans la réaction d'oximation des alcényl phényl cétones conjuguées, en milieu basique, les résultats expérimentaux, comme les résultats théoriques, ont montré que l'ion $\sim\text{NHOH}$ commence par attaquer le pôle extrême du radical alcényl. Dans le cas de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, c'est le contraire, le pôle C_2 est, dans les conditions normales, plus réactif que le pôle C_4 . Cette différence de comportement du même système conjugué devant une réaction nucléophile, est due vraisemblablement à l'absence de la polarisation induite par le catalyseur AlCl_3 , qui est principalement localisée sur le pôle C_2 .

4 3 2 1

C=C-C=O

$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

	$\rho_{\text{N-C}}$	ρ_{N}	E_2	E_4	ΔE
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,3	0,1	12,07	12,11	0,04
	0,3	0,0	11,88		
	0,3	-0,2	11,68	11,67	0,01
	0,7	0,1	12,6	12,75	0,15
	0,7	0,0	12,46		
	0,7	-0,2	12,22	12,40	0,18
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,3	0,1	11,90	11,97	0,07
	0,3	0,0	11,73	11,79	0,06
	0,3	-0,2	11,47	11,48	0,01
	0,7	0,1	12,43	12,60	0,17
	0,7	0,0	12,30	12,46	0,16
	0,7	-0,2	12,06	12,23	0,17
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,3	0,1	11,81	11,85	0,04
	0,3	0,0	11,60		
	0,3	-0,2	11,31	11,31	0,01
	0,7	0,1	12,3	12,47	0,17
	0,7	0,0	12,15		
	0,7	-0,2	11,89	12,07	0,18

TABLEAU V

REFERENCES

- 1) K. YATES, S.L. KLEMENCO, I.G. CSIZMADIA, *Spectro. Chim. Acta*, 251, 765 (1969).
- 2) A. KIRMANN, P. FEDERLIN, P. BIERGER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1566 (1954).
- 3) D.E. MILLIGAN, M.E. JACOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 41, 3032 (1964).
- 4) M.J.S. DEVAR, T. MORITA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 789 (1969).
- 5) J. HINZE, H.H. JAFFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 540 (1962).
- 6) B. GRABE, *Acta Chem. Scand.*, 22, 2237 (1968).
- 7) H. KUN, *Bull. Soc. Jap.*, 28, 275 (1955).
- 8) B. RUSS, *Acta Chem. Scand.*, 21, 2318 (1967).
- 9) C. MOREAU, J. SERRE, *Theo. Chim. Acta*, 2, 40 (1964).
- 10) R.D. BROWN, *Tetrahedron* 19, supplément 2, p. 379 (1963).
- 11) R.D. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1955 et 3129 (1951).
- 12) K. FUKUI, T. YONEZAWA, C. NAGATA, *J. Chem. Phys.*, 27, 1247 (1957)
- 13) R.D. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 2224 et 2232 (1959).
- 14) A. STREITWIESER Jr., J.I. BRAUMAN, *Tetrahedron*, 19, supplément 2, p. 379 (1963).
- 15) J. KLOPMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 213 (1968).
- 16) J. BERTRAN, O. CHALVET, R. DAUDEL, T.F.W. Mc KILLOP, G.H. SCHMIDT, *Tetrahedron*, 26, 339 , (1970).
- 17) A. JULG, C. FOURNON, *J. Chem. Phys.*, 57, 597 (1960).
KOZO IRUNZUKA, *Bull. Soc. Jap.*, 36, 1045 (1963).
O. CHALVET, R. DAUDEL, G.H. SCHMIDT, J. RIGAUDY, *Tetrahedron*, 26, 365 (1970).
- 18) P.H. GORE, J.A. KOSKIN, *J. Chem. Soc.*, 517 (1970).
- 19) F.L. SCOTT, J.C. RICORDAN, A.F. HEGARTY, *Tetrahedron Letters*, 537 (1963).
- 20) L. BOUCASSE, J. METZGER, Département de chimie Organique
laboratoire de Structure et réactivité en série hétérocyclique
associé au C.N.R.S. Faculté des Sciences ^Marseille 13eme
Traverse de la Barasse.

TROISIEME PARTIE

-:-:-:-:-

ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES ALKENYL PHENYL CETONES

et DES CHLORURES D'ACRYLOYLE

CHAPITRE I

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES ALCENYL-PHENYL-CETONES

Les études de structure et de conformation par spectrographie I.R. (1), U.V. (2) et R.M.N. (3) des cétones α éthyléniques, sont nombreuses, mais peu ont été entreprises sur les alcényl-phényl-cétones (1c)(3b) à conjugaison croisée du type :



Afin de justifier les paramètres utilisés dans les calculs théoriques, nous allons étudier la conformation de cette série de cétones en fonction des divers substituants R_1 , R_2 , R_3 sur la double liaison éthylénique. Nous montrerons en particulier qu'il y a deux cas bien distincts suivant que $R_3 = H$ ou alcoyle - Tableau A.

TABLEAU A

I	$R_1 = H$	;	$R_2 = H$	;	$R_3 = H$
II	$R_1 = H$	;	$R_2 = H$	;	$R_3 = Me$
III	$R_1 = Me$	;	$R_2 = H$	;	$R_3 = Me$
IV	$R_1 = Me$	;	$R_2 = H$	;	$R_3 = H$
V	$R_1 = H$	;	$R_2 = Me$	;	$R_3 = H$
VI	$R_1 = Me$	;	$R_2 = Me$	;	$R_3 = H$
VII	$R_1 = Me$	;	$R_2 = Me$	;	$R_3 = Et$

Pour entreprendre cette étude, nous avons utilisé essentiellement des méthodes spectroscopiques classiques (I.R., U.V.) ou plus récentes (Effet Overhauser nucléaire (4) et chélates de terres rares (5) en R.M.N.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux B (I.R.), C (U.V.), D (N.O.E.) et E (D.P.M.).

En infra-rouge, tableau B, les bandes de vibration de valence des liaisons carbonyle ($\nu_{C=O} \approx 1675 \text{ cm}^{-1}$) et éthylénique ($\nu_{C=C} \approx 1615 \text{ cm}^{-1}$) des cétones IV, V et VI sont voisines de celles de la cétone I dont la conformation préférentielle s-cis a été bien établie (1e). Il est permis de penser que ces cétones ont aussi une conformation préférentielle s-cis. Ces conclusions sont en accord avec les résultats de l'U.V. (Tableau C), où l'on remarque des coefficients d'extinction molaire du même ordre de grandeur que celui de la cétone I (1e).

Les λ_{max} aussi sont intéressants puisqu'on remarque que l'effet d'un méthyle supplémentaire sur la double liaison a un effet bathochrome, faible, mais prévisible dans la série I, IV, VI et, au contraire, un effet hypsochrome incohérent pour les cétones II et III. Les trois premières cétones se comportent donc à peu près comme des cétones éthyléniques conjuguées, mais pas les deux dernières. Ces cétones II, III et VII portent des radicaux alcoyles en α du carbonyle ($R_3 = \text{Me}, \text{Et}$). Les modèles moléculaires montrent qu'elles ne peuvent être planes. Elles présentent en I.R. des bandes de vibration $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$ respectivement du même ordre de grandeur que celles des cétones VIII, IX et des liaisons éthyléniques isolées X, XI.

$$(\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ cm}^{-1} ; \quad \nu_{C=C} \approx 1650 \text{ cm}^{-1})$$

En U.V. on remarque qu'elles ont des maxima d'absorption λ_{max} analogues à ceux du cétone VIII. Comme les dernières ne présentent que le système conjugué -C=O, il est raisonnable de penser que l'abaissement de ϵ est consécutif à une déconju-

TABLEAU D

Infra-rouge

N°	Composé	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C=C}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu = \nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{CC}}$ cm^{-1}
I	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1677	164	66
II	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1705	1650	45
III	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1707	1655	52
IV	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (E)	1677	1618	59
V	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (Z)	1675	1620	55
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1675	1615	60
VII	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1710	1655	55
VIII	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1690	1645	45
IX	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1700	-	-
X	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCH}_3\text{R}$	-	1657	-
XI	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{R}$	-	1653	-

TABLEAU C

Ultraviolet

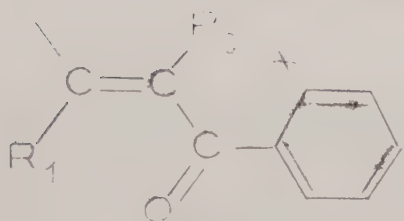
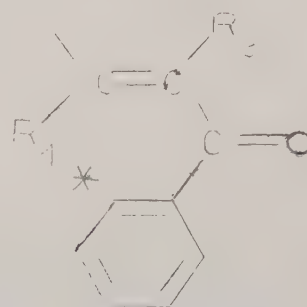
N°	Composé	λ_{max} EtOH	ϵ
I	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	254	11 300
II	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	245	9 540
III	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	244	12 340
IV	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	257	15 900
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	261	16 000
VIII	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	247	8 600
IX	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	242	13 200

TABLEAU D

Effet Overhauser Nucléaire

Composé	R_1	R_2	R_3	Proton ou groupe de protons irradiés	Proton observé	N.O.E.
II	H	H	Me	R_1 , R_2 puis R_3	H_o	0
III	H	Me	Me	R_1 , R_2 puis R_3	H_o	0
VI	Me	Me	H	T_1 puis R_2	H_o	0
				R_3	H_o	15 %

gaison du système $C=C-C=O$ et que cette déconjugaison est due à la non planéité des chromophores $C=C-C=O$ et non du système - $C=O$, ce qui explique les valeurs élevées de $\nu_{C=C}$ en I.R. Un effet "Overhauser" (NOE) positif ou négatif en RMN entre les radicaux R_1 , R_3 et les protons ortho H^* du noyau benzénique permet de préciser les observations précédentes et de choisir entre les différentes conformations.

s-ciss-trans

Dans le cas de la cétone VI (Tableau D), nous avons observé une augmentation de 15 % du signal H^* par irradiation de $R_3 = H$. Ceci montre que leur distance est inférieure à 3 Å (4d) compatible avec une conformation voisine de s-cis ; par contre, quand on irradie les différents groupes R_1 , R_2 , R_3 des cétones II et III, on trouve que l'intensité du signal H^* n'est pas affectée (Tableau D). Ces résultats négatifs cadrent bien avec les résultats de la discussion U.V., I.R. Les modèles moléculaires montrent que dans le cas d'une torsion de la molécule autour de la liaison $=C-C=O$, les distances respectives des groupes $R_1=H$ et $R_3=Me$ aux protons H^* peuvent atteindre 3 Å quand l'angle dièdre ψ ainsi formé est de 90° . On sait qu'à partir d'une telle distance, l'effet Overhauser ne peut être que nul. On ne peut toutefois pas affirmer que cet angle de 90° soit effectivement atteint.

$C=O$. Ce qui permet de penser que le modèle de complexe (1,1) peut traduire convenablement le phénomène global engendré par le complexe de collision soluté-solvant. Ces abaques montrent en plus que le pôle positif de la molécule se trouve près de l'axe de symétrie d'ordre 6 du solvant (5) et que le centre du noyau benzénique du soluté (C) se trouve dans la zone pauvre en électrons où l'interaction π, π est minimale.

Ainsi, dans la détermination du plan nodal sur un groupe polaire $C=O$, il faut tenir compte, non seulement de la polarité de ce groupe, mais s'il y a lieu, des interactions coulombiennes (ici tores électroniques), entre solvant et soluté.

II - CAS DES CHLORURES D'ACIDES , $X = Cl$

Les déplacements induits ne sont observables que sur des solutés ayant un groupe polaire. Le benzène solvate le pôle positif de ce groupe, conduisant à une orientation privilégiée entre le solvant et le soluté. Cette orientation se traduit dans la pratique par l'apparition d'un plan nodal. Le rôle du moment dipolaire est donc apparent dans l'orientation de ce plan. Sur une cétone aliphatique, ce moment est confondu avec le carbonyle ; il en résulte que le plan nodal est perpendiculaire au $C=O$. Sur une phényl-cétone, ce plan est déterminé par l'équilibre entre le moment dipolaire et la répulsion des tores électroniques des noyaux benzéniques soluté-solvant.

Pour dégager l'influence du moment dipolaire dans l'orientation du plan nodal, nous avons pris la série des chlorures d'acryloyle où le $C=O$ et le $C-Cl$ sont tous les deux des groupes à fort moment dipolaire. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le Tableau III.

Plan Nodal déterminé
expérimentalement

Plan Nodal déterminé par les
composantes des moments
dipolaires

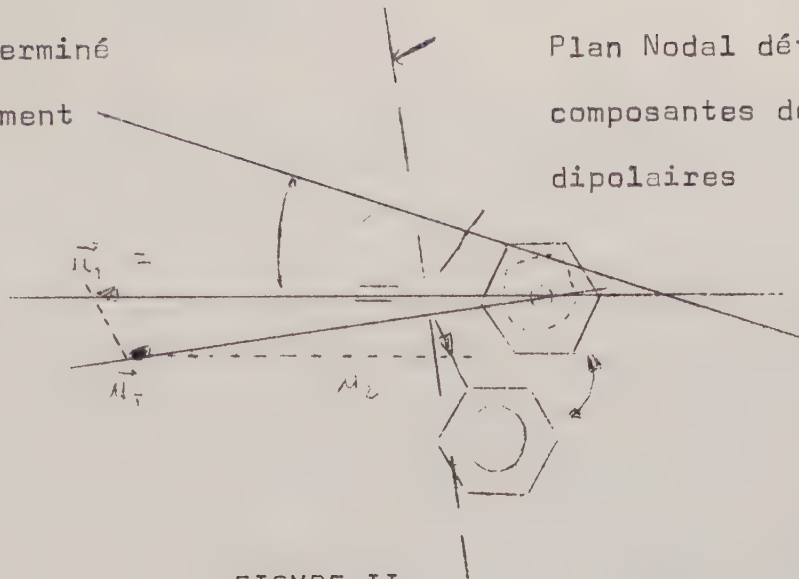


FIGURE II

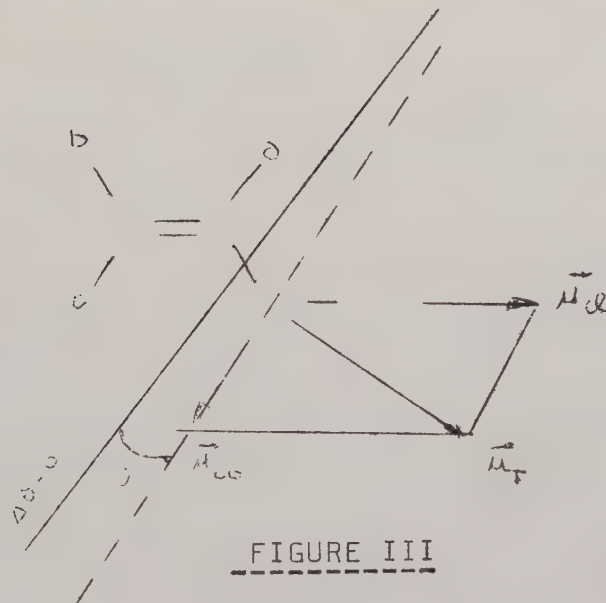


FIGURE III

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats trouvés sont assez inhabituels ; cependant le modèle statistique simple de BACCHA et WILLIAMS nous a permis d'expliquer cette nouvelle direction du plan nodal. Pour ces auteurs, le soluté, assimilé à un moment dipolaire, s'oriente de façon à être perpendiculaire au plan nodal (Fig. II). Dans le cas où le soluté possède deux groupements polaires éloignés, LADEEL (8) avait observé que chacun de ces groupes se comporte indépendamment l'un de l'autre. Les phényl-cétones $R-CO-C_6H_5$, indépendamment du radical R , comportent un moment dipolaire associé au $C=O$, orienté dans le sens $C \rightarrow O$ (2,7 D) et un moment dipolaire plus faible associé au $C-C_6H_5$, orienté dans le sens $C \rightarrow C_6H_5$ (0,35 D). Par conséquent, la position du benzène par rapport au soluté serait déterminée par la composante de ces deux moments dipolaires, si celui-ci était seul responsable de l'orientation du plan nodal (Fig. II). On voit que le plan nodal ainsi déterminé ne correspond pas au plan nodal trouvé expérimentalement. Il semble donc qu'il existe en plus de l'effet de charge, une interaction entre les tores électroniques des deux noyaux benzéniques du solvant (S) et du soluté (C) qui ont tendance à se repousser au maximum. La position d'équilibre est la résultante de ces deux facteurs. On voit que le plan nodal ainsi déterminé correspond bien avec celui trouvé expérimentalement.

Le plan nodal tracé jusqu'à maintenant de façon approximative, peut être déterminé avec plus de précision grâce au diagramme (9) de JOHSON et BOVEY. Ces auteurs avaient calculé les déplacements d'un proton causés par un noyau benzénique en fonction de la distance de ce proton au centre du benzène. Ils ont établi ainsi les diagrammes d'isoblindages. Récemment, J. WIEMANN et collaborateurs (10) ont proposé des abaques qui permettent de fixer le plan nodal à partir des déplacements induits, mesurés expérimentalement.

Appliquées à notre cas, ces abaques donnent la même direction du plan nodal que précédemment : direction à 20° par rapport au

TABLEAU II : DIFFERENCE DE DEPLACEMENT CHIMIQUE ENTRE CCl_4 et la Py.

Composé	H(a)	$\text{CH}_3(\text{a})$	H(b)	$\text{CH}_3(\text{b})$	H(c)	$\text{CH}_3(\text{c})$	H_0
$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$		-2	1		1		-10
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (E)	-9			7	-5		-11
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (Z)		-5		8	-3		-11
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$		-8		6		-1	-12

Les résultats du tableau II avec la Pyridine donnent la même direction au plan nodal. Ce dernier est seulement plus éloigné de l'atome d'oxygène. La distance des deux plans est de l'ordre de $2 \text{ \AA}$. Leur parallélisme est une confirmation de la nouvelle direction observée.

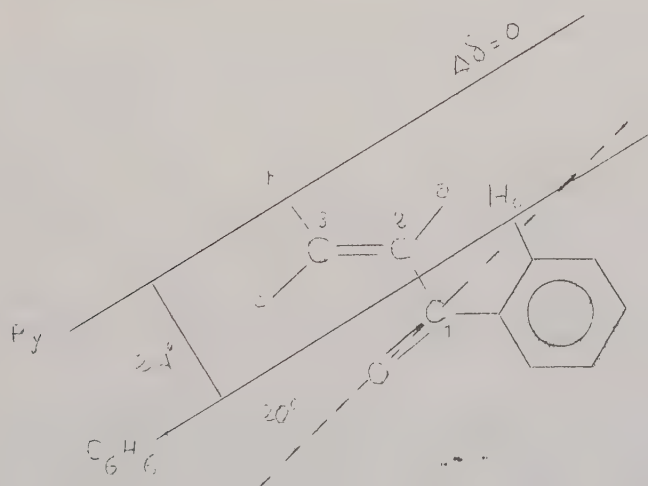


Figure 1

TABEAU I : DIFFERENCES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES ENTRE CDCl_3 et C_6D_6



N°	R	H(a)	$\text{CH}_2(\text{a})$	$\text{CH}_3(\text{a})$	H(b)	$\text{CH}_2(\text{b})$	$\text{CH}_3(\text{b})$	H(c)	$\text{CH}_3(\text{c})$	H_0
1	$\text{CH}_2:\text{CCH}_3$			7	24			16		5
2	$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CCH}_3-(\text{E})$			2			26	16		1
3	$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}-(\text{E})$	9					23	9		1
4	$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}-(\text{Z})$	2			11				3	-1
5	$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}-$	4					18		3	-2
6			3			22		17		-4
7	χ -éthylidène tétralone (E)		20				20	3		-15
8	χ -éthylidène tétralone (Z)		20		19				0	-15

Ces résultats nous ont permis de situer approximativement la trace du plan nodal : elle n'est plus perpendiculaire à la liaison $\text{C}=\text{O}$, mais fait un angle de l'ordre de 20° avec cette liaison et passe par le milieu de la liaison C_1-C_2 (figure I). Ce résultat est confirmé dans les cas 7 et 8 où la molécule est rigide.

DETAILS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian A 60. Les solvants utilisés sont le deutérochloroforme, le benzène deutérié, le tétrachlorure de carbone et la pyridine deutérié avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les variations des déplacements chimiques $\Delta \delta$ sont notées suivant la convention de BHACCA et WILLIAMS (2).

$$\Delta \delta \begin{matrix} \text{CDCl}_3 \\ \text{C}_6\text{D}_6 \end{matrix} = \delta \text{CDCl}_3 - \delta \text{C}_6\text{D}_6$$

$$\Delta \delta \begin{matrix} \text{CCl}_4 \\ \text{C}_5\text{D}_5\text{N} \end{matrix} = \delta \text{CCl}_4 - \delta \text{C}_5\text{D}_5\text{N}$$

$\Delta \delta > 0$ signifie que le signal est déplacé vers les hauts champs quand on passe du solvant non aromatique au solvant aromatique. $\Delta \delta < 0$ signifie que le signal est déplacé vers les bas champs.

I - CAS DES PHENYL-CETONES, $\times \text{C}_6\text{H}_5$

Les mesures ont été effectuées sur les alcényl-phényl-cétones $\text{R-CO-C}_6\text{H}_5$ et les α éthylidène tétralones de structure rigide. Les conformations et les configurations de ces cétones ont été déterminées par I.R., U.V. et R.M.N. (Effet Overhauser Nucléaire et complexe avec le tris dipivalo-méthanate d'ytterbium) (7). Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II, les différences de déplacements chimiques étant exprimées en Hertz.

donc plus grande que le terme $\chi //$ seul du benzène. Le complexe soluté-solvant aura un caractère dipôle-dipôle plus accentué, ce qui explique l'éloignement du plan nodal.

Pour expliquer l'existence de ce plan nodal, certains auteurs (2) ont proposé dans le cas du benzène, un modèle statistique simple qui assimile l'effet global du solvant à celui causé par un complexe de collision (1,1) soluté-solvant. Dans ce modèle, les plans du benzène (solvant) et du carbonyle (soluté) ont des directions pseudo-parallèles et le moment dipolaire du soluté est perpendiculaire au plan nodal.

Le but de ce chapitre est de voir si la direction du plan nodal reste inchangée dans le cas où la fonction $\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{--X}$ est perturbée par un groupement X riche en électrons ou très électronégatif. Pour cela, nous avons choisi les alcényl-phényl-cétones et les chlorures d'acryloyle. Dans le premier cas $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{--}$ (radical riche en électrons π), dans le deuxième cas $\text{X} = \text{Cl}$ (atome très électronégatif). Nous avons trouvé que la direction du plan nodal est influencée par deux facteurs : tore électronique du noyau benzénique et moment dipolaire. Dans les deux cas, nous avons pu, à l'aide d'un modèle de complexe statistique (1,1) soluté-solvant, expliquer les nouvelles directions du plan nodal. Il est certain que l'existence de ce complexe est purement hypothétique. Cependant, l'avantage de cette hypothèse est de recréer, par un modèle géométrique simple, les effets observés expérimentalement.

RMN - EFFET DE SOLVANT - DETERMINATION DU PLAN NODAL DANS LES

ALCENYL-PHENYL-CETONES ET LES CHLORURES D'ACRYLOYLE

L'utilisation des solvants aromatiques en RMN pour la détermination des structures est maintenant devenue une technique courante en chimie organique. Son succès est dû en grande partie à sa simplicité.

Cette méthode repose sur le fait qu'en RMN (1), les solvants aromatiques provoquent de grands déplacements des signaux par rapport aux solvants non aromatiques.

Dans le cas des cétones, par exemple, certains auteurs (2) pensent que le benzène (solvant) forme avec les cétones (soluté) un complexe solvant-soluté par interaction des électrons π du benzène avec la charge positive du carbonyle de telle manière que les électrons π soient le plus loin possible de l'oxygène. Cette association crée dans la molécule de cétone des environnements magnétiques différents : l'espace environnant le carbonyle est partagé en deux régions par une nappe nodale dont la direction est perpendiculaire au C=O (3). Ce dernier peut être conjugué ou non avec une liaison éthylénique (4).

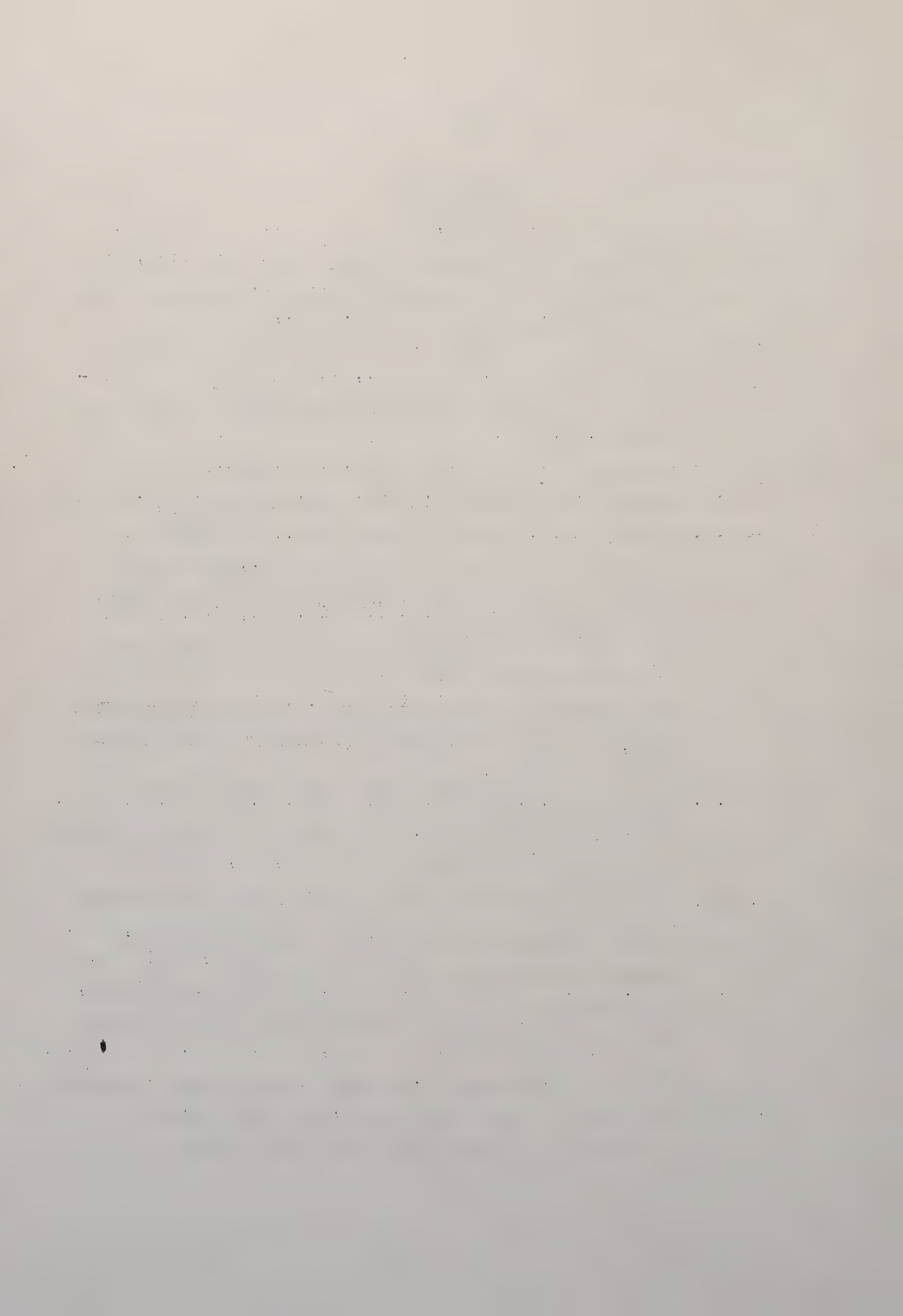
Quand la pyridine est utilisée comme solvant, la nappe nodale a la même direction que celle déterminée par le benzène ; elle est seulement plus éloignée de l'oxygène du carbonyle (5). La pyridine diffère du benzène dans l'ordre de symétrie (C_{2v} au lieu de D_6) ; l'atome d'azote avec son doublet crée un champ local qui s'ajoute à celui du tore électronique (6). La susceptibilité horizontale du solvant est maintenant composée de deux termes $\chi_{\pi} + \chi_{\bar{N}}$.

Le premier χ_{π} est la susceptibilité horizontale du tore électronique ; le deuxième $\chi_{\bar{N}}$ est celle de l'azote. Leur somme est

- e - J. BRIGGS, F.A. HART, G.P. MOSS, E.W. RANDAL, Chem. Com., 364 (1971).
- f - G.N. LA MAR, J. Chem. Phy., 41n 2992 (1964).
J. Chem. Phy., 43, 235 (1965).
- 6) D.D. FAULK, A. FRY, J. Org. Chem., 35, 364 (1970).
- 7) A.S. ONISCHENKO, "Diene Synthesis", Ed. S. Monson, 3 (1964).
- 8) A. ETIENNE, A. SPIRE, E. TORUMANOFF, Bull. Soc. Chim. Fr., 750 (1952).
J.G. MARTIN, R.K. HILL, Chem. Rev., 61, 537 (1961).
- 9) M. OKI, H.I. WAMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1428 (1963).
D.E. EDWARDS, M. LESAGE, Can. J. Chem. 41, 1592 (1963).
S.J. CRISTOL, L.K. GASTON, D.W. JOHNSON, Tetrahedron Letters, 4, 185 (1963).
F.A.L. ANET, Can. J. Chem., 39, 789 (1961).
M. BERTRAN, J. GRIMALDI, B. WAEGELL, Bull. Soc. Chim. Fr., 963 (1971).
- 10) K.L. WILLIAMSON, Y.F. LI HSU, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7385 (1970)
H. STOCKMANN, J. Org. Chem. 26, 2025 (1961).
- 11) J.I. HUSHER, Mol. Phys. 6, 93 (1963).
A.P. MARCHAND, N.W. MARCHAND, Tetrahedron Letters, 1365 (1971).
- 12) A. ROGER, Thèse Docteur Ingénieur, Fac. Sciences Paris (1966).

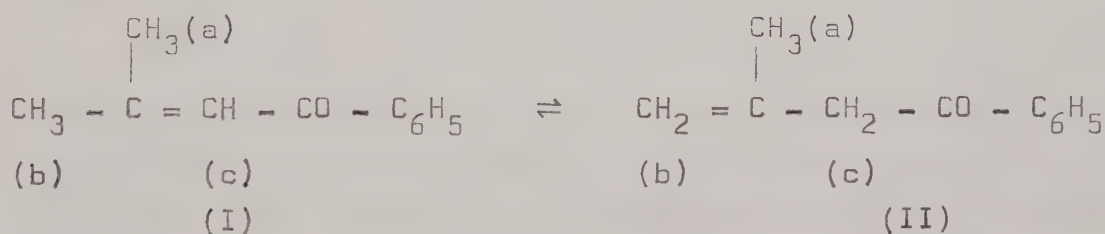
REFERENCES

- 1) a - R.L. ERSKINE, C.S. WAIGHT, J. Chem. Soc., 3425 (1960).
 b - L.J. BELLAMY, The I.R. Spéctre of Complex molecules, John Wiley and Son, Inc., N.Y., 132 (1960).
 c - E.A. BRAUDE, C.J. TIMONS, J. Chem. Soc., 3764 (1955).
 d - J. LECOMTE, Bull. Soc. Chim. Fr., 717 (1955).
 e - J. KOSSANY, Bull. Soc. Chim. Fr., 708 (1965) et les références citées.
- 2) a - J.E. BALDWIN, J. Org. Chem., 30, 2423 (1965).
 b - R.B. TURNER, D.M. WOITLE, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1403 (1951).
 c - L.K. EVANS, A.E. GILLAM, J. Chem. Soc., 815 (1941).
- 3) a - L.M. JACKMAN, R.H. WILEY, J. Chem. Soc., 2886 (1960).
 b - G. COMBAUT, L. GIRAL, Bull. Soc. Chim. Fr., 3258 (1969) et les références citées
 Bull. Soc. Chim. Fr., 3717 (1970) et les références citées.
- 4) a - C. BEAUTE, 2ème sujet DES, Fac. des Sciences Paris (1970) "Effet Overhauser Nucléaire en R.M.N." et les références citées.
 b - G. MOREAU, Bull. Soc. Chim. Fr., 1770 (1969) et les références citées.
 c - R.E. SCHIRNER, J.H. NOGGLE, J.P. DAVIS, P.A. HART, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3267 (1970).
 d - R.A. BELL, J.K. SAUNDERS, Can. J. Chem., 48, 1114 (1970)
- 5) a - J.B. MERDA, "Emploi des chélates de Terres Rares pour l'étude Structurale en RMN", 2ème sujet de Thèse, Fac. des Sciences, Paris (1971) et les références citées.
 b - C. BEAUTE, Z.W. WOLKOWSKI, N. THOAI, Tetrahedron Letters, 12, 817 (1971).
 C. BEAUTE, Z.W. WOLKOWSKI, N. THOAI, Chem. Com., 700 (1971)
 c - C.C. HINCKLEY, J. Org. Chem., 35, (8), 2834 (1970).
 d - H.M. Mc CONNELL, J. Chem. Phy., 29, 1361 (1958).



ISOMERES CONJUGUE ET NON CONJUGUE DE L'ISOBUTENYL-PHENYL-CETONE

Les résultats spectroscopiques d'absorption Infrarouge, Ultraviolette et RMN nous ont montré que l'isobutényl-phényl-cétone existe de préférence sous la conformation privilégiée s-cis. Les modèles moléculaires montrent que même sous cette conformation, la planéité de la molécule n'est obtenue que si l'atome d'oxygène est bloqué entre les hydrogènes du groupe méthyle en cis (12) gênant ainsi la libre rotation de ce groupe. Cette contrainte à la libre rotation doit faciliter le passage de l'isomère conjugué à l'isomère non conjugué où l'empêchement stérique serait moindre. Ce qui a été effectivement observé. En effet, dans la synthèse de l'isobutényl-phényl-cétone (I) par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS, nous avons remarqué qu'elle est toujours accompagnée de l'isomère non conjugué (II).



méthyl-2 phényl-4

butène 2 one 4

(isobutényl-phényl-
cétone)

méthyl-2 phényl-4 butène 1

one 4

(isopropényl-acétophénone)

L'isomère (II) est isolable pur par une distillation lente de l'isomère (I) sur une colonne Nester-Faust à bande tournante ; très stable, elle ne s'isomérisse pas à la température ambiante en I,

Couplage

Isomère (I) $^3J_{ab} = 6,5 \text{ Hz}$ $^3J_{bc} = 5 \text{ Hz}$

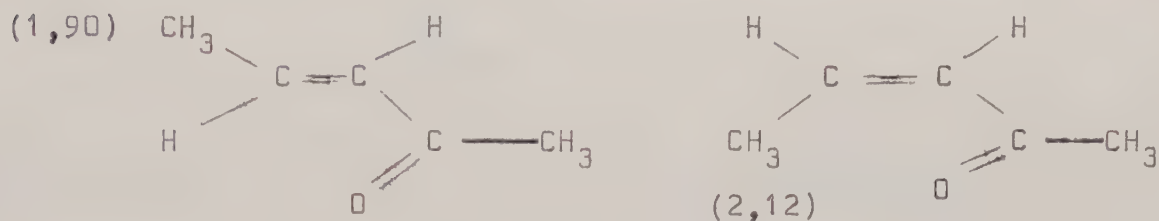
Isomère (II) $^3J_{ab} = 7,0 \text{ Hz}$ $^3J_{bc} = 11 \text{ Hz}$

Les couples vicinaux des deux protons (b) et (c) sont dans l'isomère I de 5 Hz, dans l'isomère II de 11 Hz ; ces valeurs comparées avec celles de la littérature (9) nous ont fait attribuer à l'isomère I (92 %) de la propényl-phényl-cétone de départ comme l'isomère E, et à l'isomère II (8 %) comme isomère Z.

Remarques : Dans l'adduct formé avec l'isomère Z, les groupements méthyle et benzyle peuvent être en position endo ou exo. L'obtention d'un seul isomère ne nous permet de trancher entre ces deux possibilités ; cependant, il est raisonnable de penser que le produit isolé est l'isomère endo car c'est l'isomère le plus favorisé dans une réaction de DIELS ALDER (10) ; cette considération est renforcée par la position des groupes méthyles à 0,56 ppm vers les hauts champs (11). Cette valeur inhabituelle des protons CH_3 ne pouvait être expliquée que par une position endo où ils subissent l'anisotropie des noyaux benzéniques de la molécule.

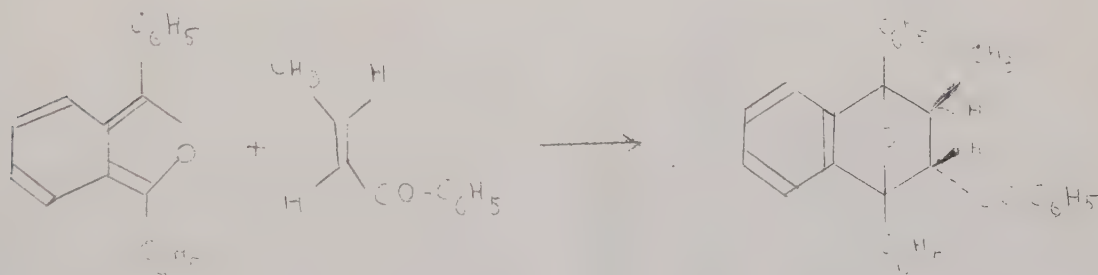
Comparativement, nous pouvons dire que l'adduct formé avec l'isomère (E) a le groupe méthyle en position exo (0,95 ppm).

des deux isomères (E) (1,90 ppm) et (Z) (2,12 ppm) de la pentène-2 one-1 (s-cis), confirment que les deux isomères isolés de la propényl-phényl-cétone sont bien des isomères configurationnels (E) et (Z) (6).



2) REACTION DE DIELS-ALDER

Pour confirmer les résultats de la RMN, nous avons réalisé la réaction de DIELS-ALDER sur la double liaison éthylénique (7). Comme polyène, nous avons pris le diphényl 1-3 isobenzofuranne, car l'adduct formé ne présente pas de protons en tête de pont qui gêneraient la lecture du spectre de RMN des protons étudiés (8).



Les spectres de RMN des adducts obtenus respectivement avec les isomères (I) et (II) de la propényl-phényl-cétone donnent les déplacements chimiques suivants des différents protons :

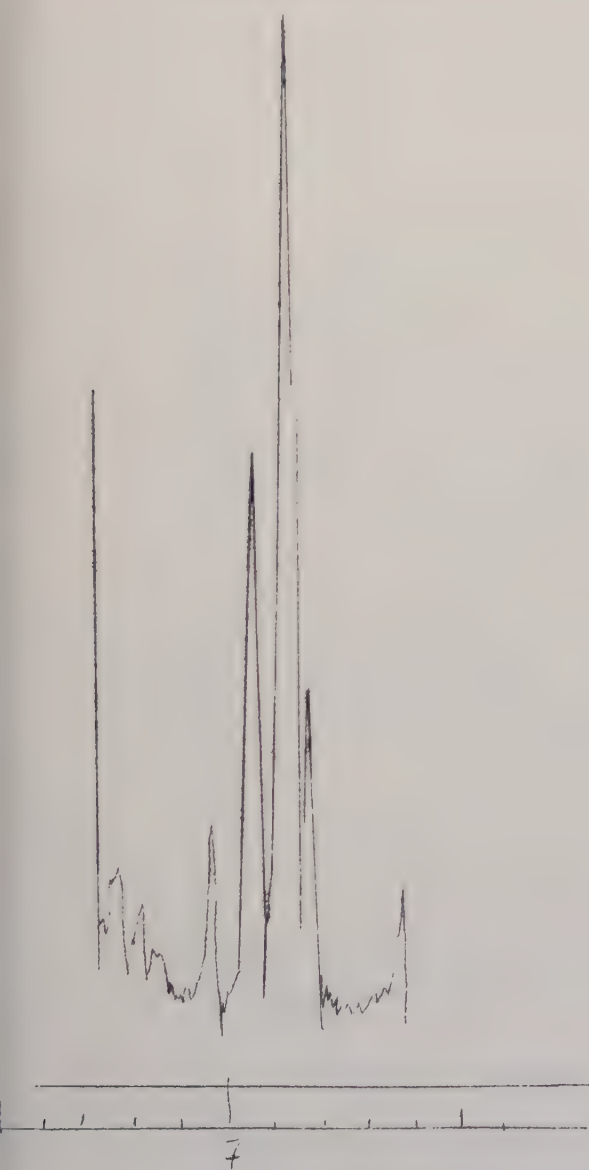
isomère (I)	isomère (II)	
a : 0,95 ppm	a : 0,56 ppm	3 protons doublet
b : 3,30 ppm	b : 3,65 ppm	1 proton bande large
c : 3,60 ppm	c : 4,72 ppm	1 proton doublet

La figure 1 reproduit ici la partie du spectre de R.M.N. les 2 protons éthyléniques H (a) et H (b).

Figure 1

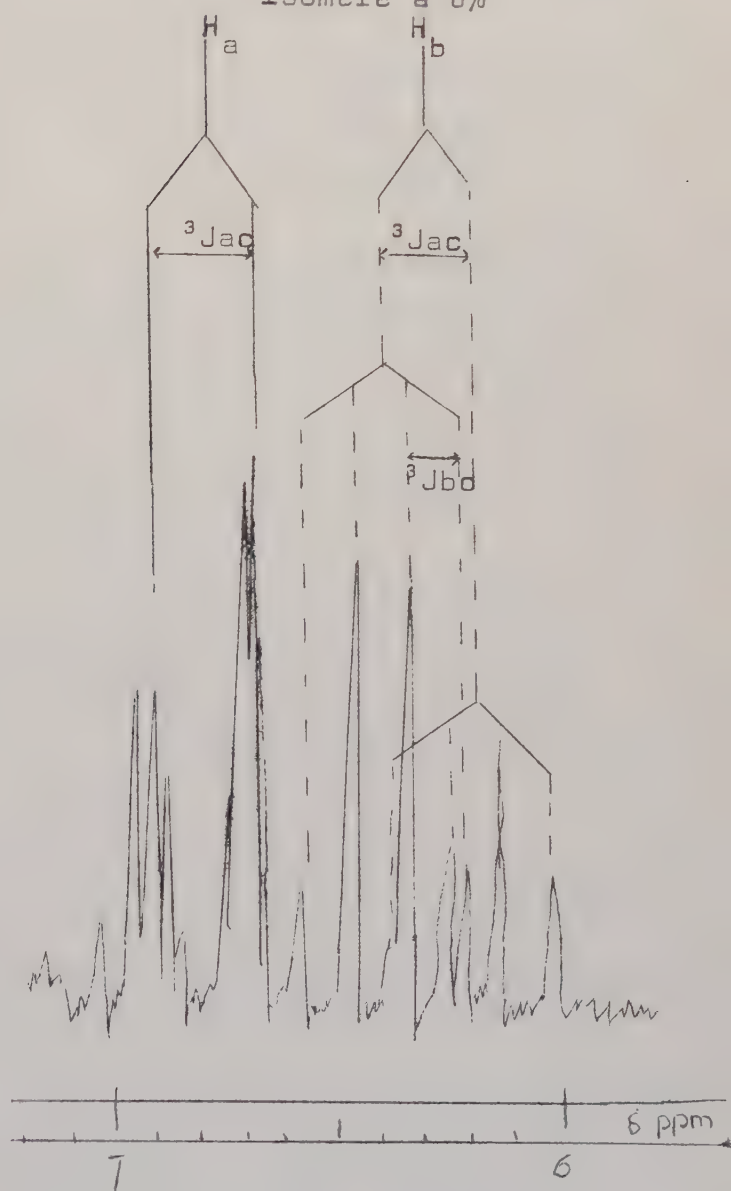
(I)

isomère à 92%



(II)

isomère à 8%



1) ETUDE PAR RMN

Les spectres de RMN des deux isomères (I) - 92 % - et (II) - 8 % - sont nettement différents et se présentent comme suit :



(c) (b) (a)

	isomère I (92 %)	isomère II (8 %)
a : 1 proton	6,87 ppm multiplet	6,78 ppm quadruplet
b : 1 proton	7,02 ppm multiplet	6,30 ppm quadruplet
c : 3 protons	1,92 ppm multiplet	2,12 ppm quadruplet

Dans l'isomère I, les signaux des deux protons éthyléniques H(a) et H(b) sortent tous les deux vers 6,9 ppm, ce qui rend la détermination des constantes de couplage difficile, néanmoins, une saturation par double irradiation des protons du groupe méthyle CH₃(c) vers 1,91 ppm nous a permis de distinguer ces deux protons éthyléniques et de déterminer leurs constantes de couplage

$^3J_{ab} = 15 \text{ Hz}$. L'isomère I est donc l'isomère E.

Dans l'isomère II, le fort déplacement vers les hauts champs du signal H(b) permet de distinguer nettement le système ABX₃ que constituent les protons éthyléniques et ceux du groupe méthyle; et de déterminer en analyse au premier ordre les couplages :

$$^3J_{ab} = 11,5 \text{ Hz} \quad ; \quad ^3J_{bc} = 7 \text{ Hz} \quad ; \quad ^4J_{ac} = 1,5 \text{ Hz}$$

Le couplage $^3J_{ab} = 11,5 \text{ Hz}$ entre les 2 protons éthyléniques montre que le deuxième isomère (II) en faible quantité (8 %) est l'isomère Z.

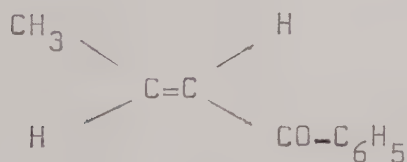
Dans le chapitre I, nous avons trouvé que la propényl-phényl-cétone a la conformation s-cis privilégiée. L'isomère (E) a un groupe méthyle vers 1,92 ppm et l'isomère (Z) vers 2,12 ppm. Ces valeurs comparées avec celles des groupes méthyles éthyléniques

C H A P I T R E II

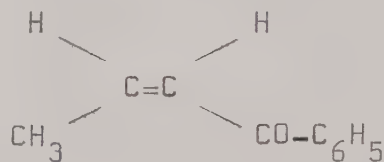
ISOMERISATION CONFIGURATIONNELLE E ET Z DE LA PROPENYL-PHENYL-CETONE

Dans les fractions de tête de la distillation de la propényl-phényl-cétone, nous avons toujours décelé l'existence d'un isomère II en très faible quantité (8 %) à côté d'un isomère I principal (92 %). Les tentatives de séparation par C.P.P.V. des deux isomères se sont révélées infructueuses ; par contre, une distillation lente à l'aide d'une colonne à bande tournante de grande efficacité, nous a permis d'obtenir la fraction enrichie du deuxième isomère (II).

Comme la propényl-phényl-cétone est une cétone α éthylénique et β méthylé, il se pose ici, indépendamment du problème d'isomérisation conformationnelle, un problème d'isomérisation configurationnelle (E) et (Z) par rapport à la liaison éthylénique.



isomère (E)

1

isomère (Z)

2

L'étude des spectres RMN des deux isomères obtenus, et de leurs adducts avec le diphenyl 1-3 isobenzofuranne, nous a permis d'attribuer la structure E à l'isomère I et la structure Z à l'isomère II.

Suivant les rapports des $\Delta \nu$ observés, on peut, par conséquent, situer la molécule dans une de ces 3 zones. Les résultats sont regroupés dans le tableau E. Nous y avons fait figurer les déplacements induits des différents protons ainsi que les divers rapports F_1 , F_2 , F_3 . Ces abaques ont confirmé les résultats antérieurs.

Les aldéhydes ont la conformation privilégiée s-trans (5b), les cétones V et VI, s-cis, tandis que II et III ont une conformation voisine de 90° .

CONCLUSION

Les études comparatives par spectrographie I.R., U.V., effet Overhauser nucléaire et l'utilisation des complexes de terres rares en RMN, concordent à montrer que dans les alcényl-phényl-cétones $R_1R_2C=CR_3-CO-C_6H_5$, la conformation s-cis est privilégiée quand il n'existe pas de groupement $R_3 \neq H$ en α du carbonyle. Quand la molécule possède un radical alcoyle tel que $R_3 = Me$, Et, elle n'est plus plane. La torsion de la molécule s'effectue dans ces cas, non pas autour de la liaison $CO-C_6H_5$, mais autour de la liaison $-CO-C=C$. L'angle dièdre des 2 plans ainsi formés est de l'ordre de 90° .

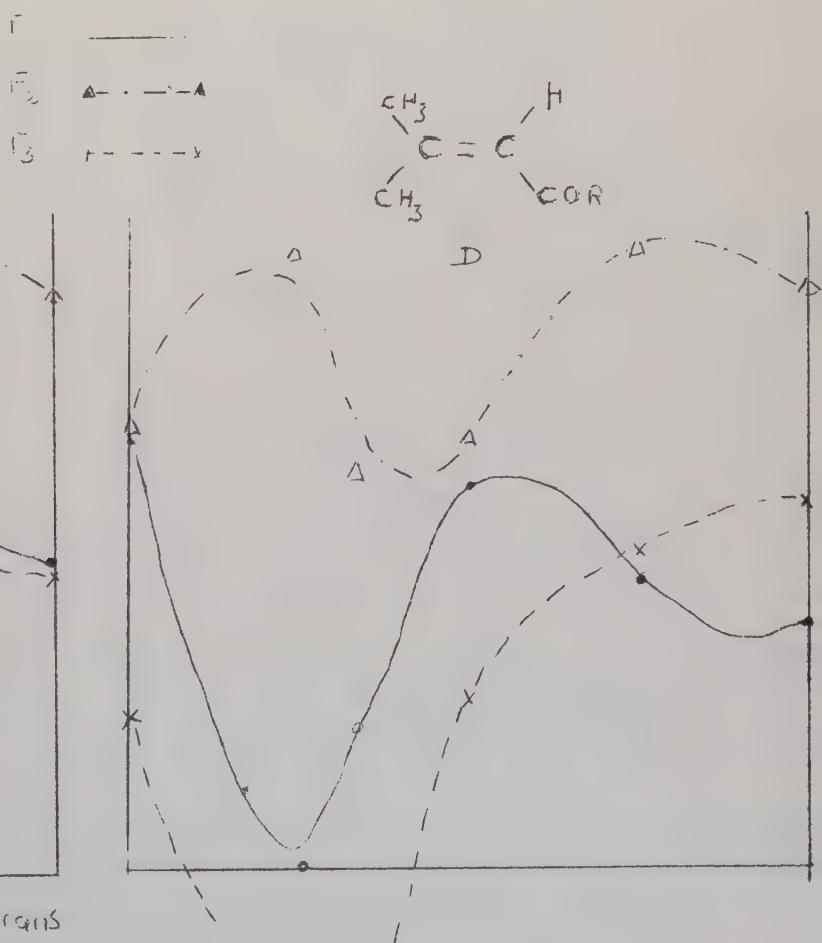
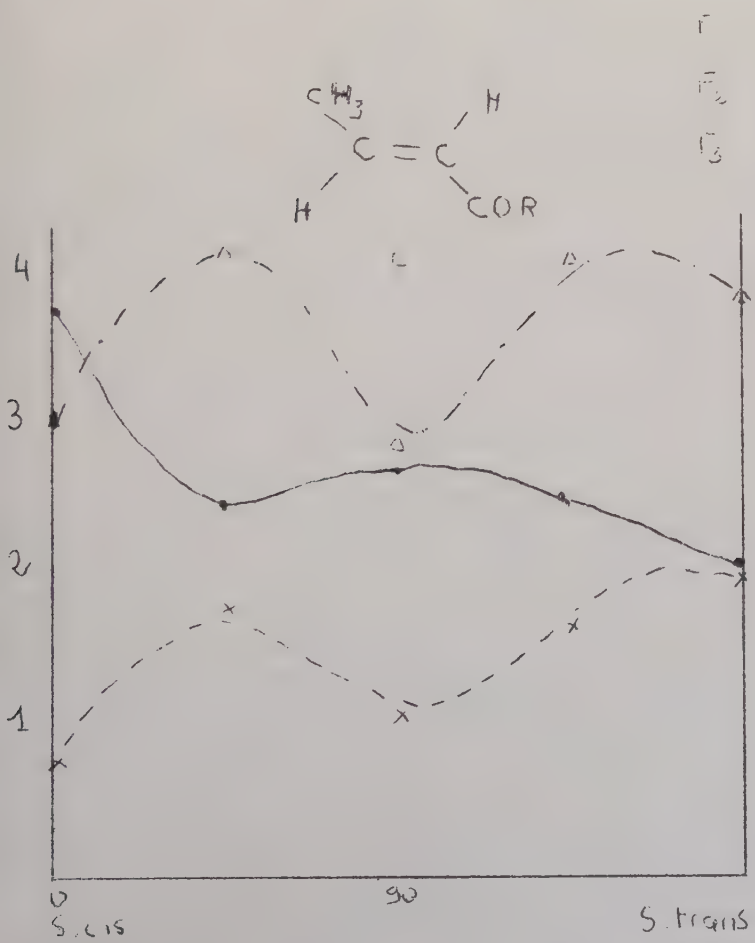
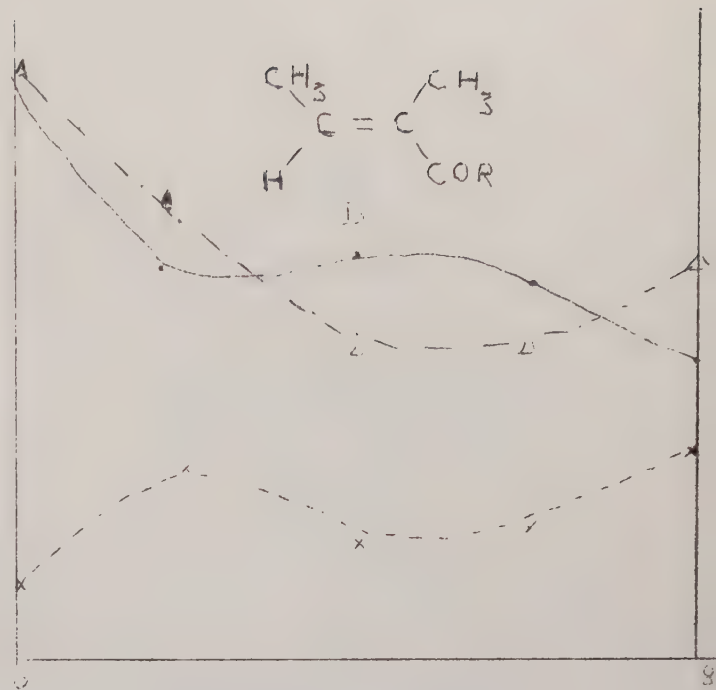
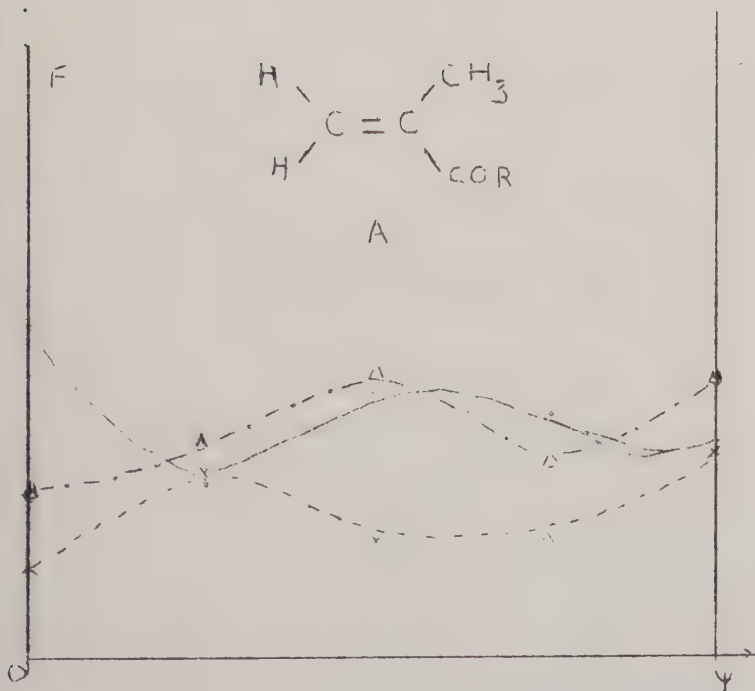
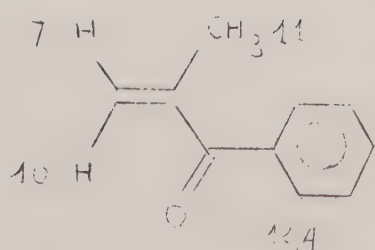
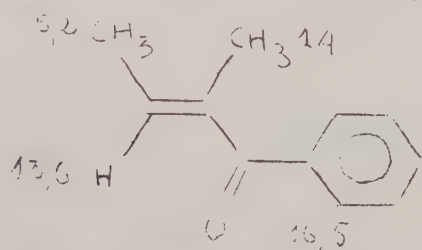


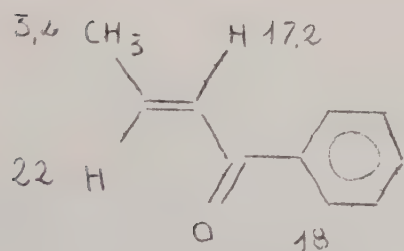
TABLEAU E



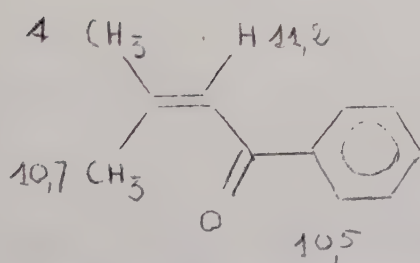
$$F_1: 1,4; F_2: 1,5; F_3: 1,4$$



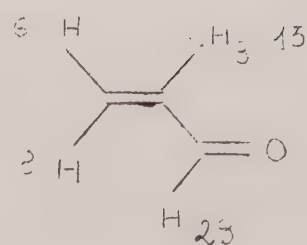
$$F_1: 2,0; F_2: 2,7; F_3: 1,0$$



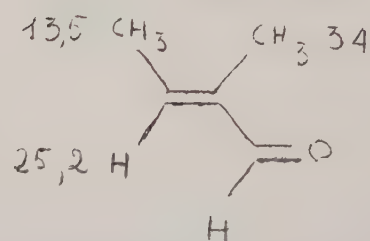
$$F_1: 6,9; F_2: 5,4; F_3: 0,8$$



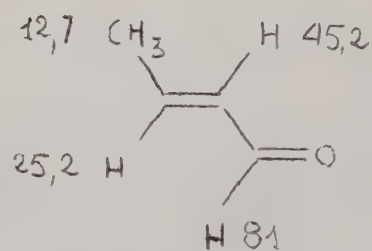
$$F_1: 2,7; F_2: 2,8; F_3: 1,0$$



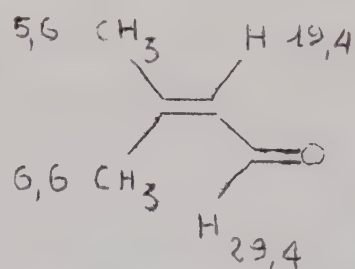
$$F_1: 1,3; F_2: 2,1; F_3: 1,6$$



$$F_1: 1,9; F_2: 2,3; F_3: 1,3$$

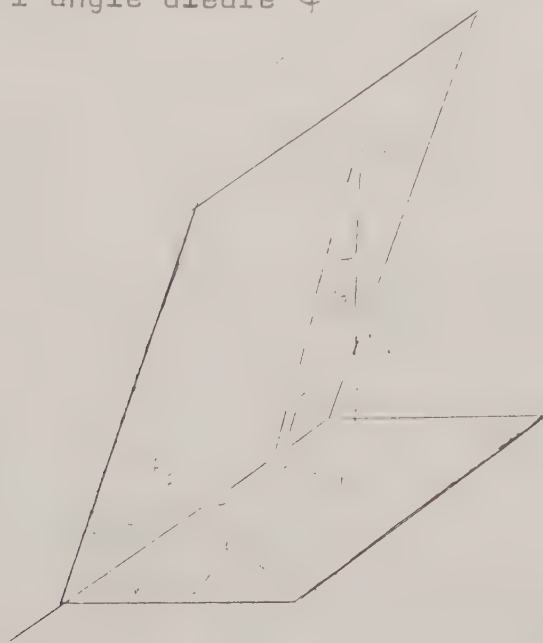


$$F_1: 2,0; F_2: 3,6; F_3: 1,8$$



$$F_1: 1,2; F_2: 3,5; F_3: 3,0$$

de ces travaux, nous proposons d'évaluer, par des mesures directes sur modèle, les termes géométriques G_i pour chaque radical R_1 , R_2 , R_3 en fonction de l'angle dièdre ψ



variant de 0° à 180° ; pour $\psi = 0^\circ$, on a la conformation s-cis et 180° s-trans.

En faisant ensuite les rapports entre deux protons quelconques, nous éliminons le facteur K/T :

$$F_1 = \frac{\Delta\psi R_1}{\Delta\psi R_2} = \frac{Gr_1}{Gr_2} \quad ; \quad F_2 = \frac{\Delta\psi R_3}{\Delta\psi R_2} = \frac{Gr_3}{Gr_2} \quad ; \quad F_3 = \frac{\Delta\psi R_3}{\Delta\psi R_1} = \frac{Gr_3}{Gr_1}$$

La figure 2 représente les variations de ces rapports en fonction de l'angle ψ . Ces courbes ne sont pas continues comme celles de LA MAR (5f) car elles sont construites par points. Elles sont cependant utiles quand on les prend ensemble. En regardant par exemple la figure 2b, on peut séparer 3 zones :

Zone 1 : $F_2 > F_1 \gg F_3 \longrightarrow 0 < \psi < 65^\circ$

Zone 2 : $F_1 > F_2 > F_3 \longrightarrow 50 < \psi < 140^\circ$

Zone 3 : $F_2 > F_1 > F_3 \longrightarrow 150 < \psi < 180^\circ$

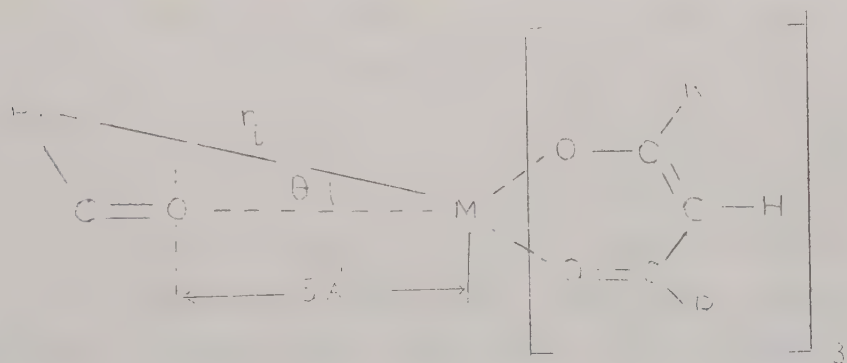
Afin de préciser les résultats précédents, nous avons utilisé la méthode des chélates de terres rares en RMN (5). Il est montré que le déplacement induit observé sur un proton, est essentiellement dû à une interaction de type pseudo contact (5c) et que, approximativement, on peut résoudre des problèmes de structures en utilisant la relation simplifiée de Mc CONNELL et ROBERTSON (5d).

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu} = \frac{k}{T} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^2} \quad (1)$$

Chaque proton (i) d'une molécule de ligand (5e) est caractérisée par le terme géométrique :

$$G_i = \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3}$$

Les angles θ_i et les distances r_i peuvent être mesurés par un modèle géométrique représentant le complexe.



(dipivaloyl méthanoate)

de terres rares. En général :

M = Eu, Yb, Pr

LA MAR (5 f) avait proposé un mode de calcul pour évaluer ces termes géométriques en fonction des variables ϕ , θ et r , dans le cas d'un ligand $\overset{+}{N}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)₄. En nous inspirant

TABLEAU III

N°	Chlorure de l'acide	H(a).CH ₃ (a)	H(b).CH ₃ (b)	H(c).CH ₃ (c)
10	méthacrylique	26	41	23
11	crotonique	18	35	15
12	tiglique	16	30	12
13	β, β diméthyl- acrylique	28	33	23

L'utilisation des résultats du Tableau III et des abaques d'isoblindages nous ont permis de situer le plan nodal. On remarque qu'il passe encore entre les carbones C₁-C₂, mais l'angle θ entre ce plan et la direction C=O varie suivant le chlorure d'acide utilisé (voir fig. III). Cette variation serait due à la variation de la direction du moment dipolaire $\vec{\mu}_T$ en fonction des substituants sur le radical vinylique. Pour atteindre ces moments dipolaires, il est nécessaire de construire les moments de chaque liaison individuellement. Une mesure expérimentale par les méthodes de Debye ou Onsager ne donne que l'amplitude du moment résultant. Aussi, pour avoir leur direction, nous avons calculé les moments individuels à partir des répartitions des charges π et σ .

CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES

En négligeant les interactions π et σ , on peut écrire que le moment dipolaire total $\vec{\mu}_T$ est la somme d'un moment dipolaire $\vec{\mu}_\pi$ venant des électrons π et d'un moment $\vec{\mu}_\sigma$ venant des électrons σ .

Moment dipolaire $\vec{\mu}_\pi$

Le moment $\vec{\mu}_\pi$ est obtenu directement à partir du diagramme des charges π que nous avons calculé dans la deuxième partie, par une composition vectorielle des moments individuels $\vec{\mu}_{ij}$ de chaque liaison ij dont la longueur est obtenue à partir des indices de liaison P_{ij} (12) :

$$r_{ij} = 1,517 - 0,18 P_{ij} \text{ pour } C_i-C_j$$

Pour CO et CCl, nous avons pris :

$$C=O = 1,18 \text{ \AA} ; C-Cl = 1,77 \text{ \AA} ; \widehat{Cl-C-O} = 135^\circ ; \widehat{C-C-C} = 120^\circ$$

Moment dipolaire $\vec{\mu}_\sigma$

Les moments dipolaires $\vec{\mu}_\sigma$ sont obtenus de la même manière que pour les $\vec{\mu}_\pi$ par composition vectorielle des moments individuels ; ces derniers sont calculés d'après le diagramme des charges σ .

Répartition des charges

La répartition des charges Q est calculée pour chaque liaison isolément par la méthode de DEL-RE (13). Le transfert de charge est obtenu par une équation simplifiée :

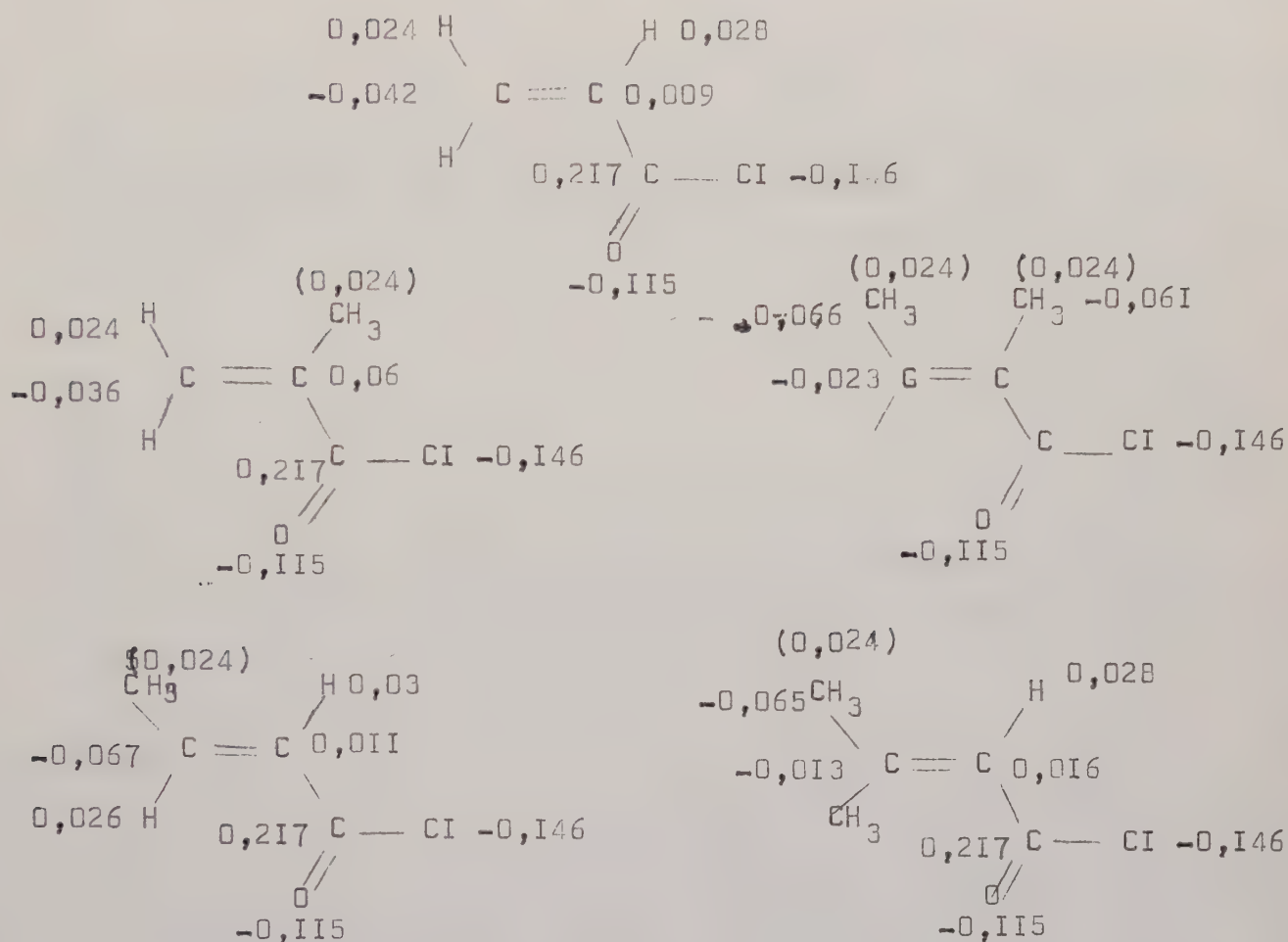
$$Q_{ij} = \frac{\delta_i - \delta_j}{2 \epsilon_{ij} \sqrt{1 + \frac{(\delta_i - \delta_j)^2}{\epsilon_{ij}^2}}} ; \quad Q_i = \sum_j Q_{ij}$$

$$\delta_i = \delta_i^0 + \sum_j \gamma_{ij} \delta_j$$

où δ , γ , ϵ , sont des paramètres évalués à partir des électro-négativités des atomes i et j .

Q_i : charge sur un atome i est la somme des charges Q_{ij} trouvées sur toutes les liaisons issues de l'atome i .

Le tableau ci-dessous représente les diagrammes des charges sur nos chlorures d'acide.



La composition de tous les moments individuels $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}$ donne le moment dipolaire total de la molécule en amplitude et en direction. Ces moments calculés ont été comparés avec ceux que nous avons mesurés par les deux méthodes de Debye et Onsager.

Les résultats sont consignés dans le Tableau IV. On trouve dans les trois premières colonnes les valeurs des moments dipolaires mesurés expérimentalement et ceux calculés par la méthode LCAO. Dans les deux dernières colonnes, nous avons figuré également l'angle qui fait avec le carbonyle un plan nodal hypothétique tracé perpendiculairement au moment dipolaire calculé et l'angle que fait le plan nodal expérimental avec le carbonyle. Les accords entre ces deux angles sont très satisfaisants. Nous pouvons conclure que le plan nodal des déplacements, induits par un solvant aromatique est défini par le moment polaire du soluté. Il est probable que l'amplitude de ce moment ait un rôle dans la position du plan nodal par rapport au centre positif du soluté. Une manifestation évidente de ce rôle est le recul du plan nodal sans changement de direction, quand on remplace le phényle par la pyridine.

TABLEAU IV

Chlorure de l'acide	$\vec{\mu}$ (en Debye)			θ°	
	Debye	Onsager	Cal.	Exp.	Cal.
méthacrylique	—	—	3,7	30	35
tiglique	3,3	3,5	3,3	5	0
crotonique	2,9	3,4	3,1	15	13
β , β diméthylacrylique	2,9	3,3	3,16	12	16

CONCLUSION

Ce travail tend à montrer que, dans l'étude par effet solvant en RMN, des molécules organiques ayant un groupement polaire, il est possible de prévoir la direction du plan nodal. Celui-ci est généralement perpendiculaire au moment dipolaire global de la molécule étudiée. Cette conclusion est en accord avec l'image d'un complexe statistique soluté-solvant utilisée par BACCHA et WILLIAMS pour expliquer l'existence du plan nodal. Elle infirme l'hypothèse de LEEDAL (8) selon laquelle le moment dipolaire du soluté est dirigé suivant l'axe D_6 du benzène solvant. Dans le cas où un groupe riche en électrons est présent dans la molécule de soluté (noyau aromatique), la détermination du plan nodal doit tenir compte, en plus du moment dipolaire, de la répulsion entre les tores électroniques du soluté et du solvant. Quand on remplace le benzène par la pyridine, les mêmes facteurs déterminent la direction du plan nodal. Celui-ci est seulement plus éloigné du pôle positif du soluté, à cause d'une exaltation de la susceptibilité magnétique longitudinale de la pyridine par rapport au benzène.

REFERENCES

- 1) P. LASLO, Progress in NMR spectroscopy, Pergamon Press, Vol. III 340, (1967).
- 2) D.H. WILLIAMS, N.S. BHACCA, Tetrahedron Letters, 3127 (1964).
Tetrahedron 21, 1641 (1965).
Tetrahedron 21, 2021 (1965).
- 3) M. FETIZON, J.C. GRAMAIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 3444 (1966).
- 4) F.H. COTEE, C.J. TIMMONS, J. Chem. Soc., 326 (1968).
- 5) D.H. WILLIAMS, Tetrahedron Letters, 2305 (1965).
- 6) R.M. MORIATY, J. Org. Chem. 1296 (1963).
L.A. LAPLANCHE, M.T. ROGER, J. Amer. Chem. Soc., 86, 337 (1964).
- 7) Voir 3ème partie, Chapitre I.
- 8) T. LEDAEL, Tetrahedron, 14, 1683 (1968).
- 9) C.E. JOHNSON Jr., F.A. BOVEY, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958).
- 10) Z.W. WOLKOWSKI, N. THOAI, J. WIEMANN, Tetrahedron Letters, 93, (1970).
- 11) Les calculs ont été effectués sur un programme écrit pour IBM 1130 BK que nous ont aimablement communiqué MM. BOUSCASSE et METZGER. Nous tenons à les remercier vivement de leur précieux concours.
- 12) J. DECHAMPS, cours de DEA de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Pau, 1ère partie, p. 53 (1968).
- 13) G. DEL-RE, J. Chem. Soc., 4031 (1958).

PARTIE EXPERIMENTALE
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc Köfler après étalonnage de l'appareil ou au microscope à platine chauffante LEITZ sans correction de la colonne émergente.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur les appareils PERKIN-ELMER, Modèle 21, à prisme de chlorure de sodium ou Modèle 137 G à réseau. Les solvants utilisés sont indiqués dans chaque cas.

Les spectres d'absorption ultraviolette ont été enregistrés sur un appareil UNICAM SP 800.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés sur les appareils VARIAN Modèle A 60 ou HA 100. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm avec le tétraméthysilane comme référence interne. Les produits sont en solution à 10 % dans un solvant qui sera indiqué dans chaque cas.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil HITACHI PERKIN-ELMER RMU 6 E, par M. LE QUERE, que nous remercions vivement.

Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au laboratoire de Microanalyse de M. le Professeur MAITTE, soit par M. DORME du Laboratoire de Microanalyse de la Sorbonne. Nous les remercions de leur concours.

Les chromatographies de partage en phase gazeuse ont été effectuées sur des appareils F.M. Modèle 700 ; colonne : $L = 3\text{m}$, $\phi = 6\text{ mm}$. Phase stationnaire silicone SE 30 et l'hydrogène comme gaz vecteur.

Les chromatographies préparatives sur couche mince ont été effectuées sur Gel de Silice fluorescent MECK G.F. 254 avec des plaques de $20 \times 20\text{ mm}$, épaisseur $1,25\text{ mm}$. Les éluants utilisés seront indiqués dans chaque cas.

SYNTHESE DES CHLORURES D'ACRYLOYLES

Sauf pour le chlorure de l'acide méthacrylique, les autres chlorures d'acide α éthyléniques ont été préparés suivant la méthode de E.P. KOHLER (1) ou de R.C. FUSON (2).

Chlorure de l'acide méthacrylique :

L'acide monomère méthacrylique se polymérise facilement par la chaleur ou par trace d'acide chlorhydrique. Aussi, avons-nous préparé son chlorure de la façon suivante :

Dans un ballon de 500 ml, surmonté d'un appareil à distiller sous vide, le capillaire est relié à un générateur de gaz carbonique. On mélange 100 g d'acide méthacrylique et 189 g de chlorure de thionyle. Après le mélange des réactifs, on fait démarrer la réaction en créant un léger vide, qui sera coupé dès l'amorçage par un dégagement important de gaz chlorhydrique. Quand il n'y a plus de dégagement gazeux, on distille l'excès de chlorure de thionyle et le produit sous vide par chauffage au bain d'eau. La température du bain ne doit pas dépasser 35°C. On recueille les fractions passant vers $E_{b_{15}}=25^{\circ}\text{C}$.

Rendement 70 %.

U.V. : (cyclohexane) $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$. $\epsilon = 6\,450$

I.R. : (solution à 10 % dans CCl_4) $\nu_{\text{C=C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; 1635 cm^{-1}

$\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; 1765 cm^{-1} .

R.M.N. : (solution à 10 % dans CCl_4) : (a) 6,3 ppm, 2 quadruplets 1 proton ; (b) 2 ppm, 2 doublets, 3 protons ; (c) 7,1 ppm, 2 quadruplets 1 proton.

Couplage : $^4J_{ab} = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J_{ac} = 15 \text{ Hz}$; $^3J_{bc} = 7 \text{ Hz}$.

Chlorure de l'acide tiglique :

Le chlorure de l'acide tiglique est obtenu à partir de 50 g d'acide tiglique et 89 g de chlorure de thionyle, suivant la méthode de E.P. KOHLER (1). $E_{b_{15}} = 57^{\circ}\text{C}$. Rendement : 85 %.

U.V. : (cyclohexane) $\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$; $\epsilon = 11\ 600$.

I.R. : (solution à 10 % dans CCl_4) $\nu_{\text{C=C}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$; 1650 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C=O}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$, 1765 cm^{-1} .

R.M.N. : (solution à 10 % dans CCl_4) : (a) 1,85 ppm multiplet 3 protons ; (b) 1,92 ppm, 2 quadruplets, 3 protons ; (c) 7,27 ppm multiplet, 1 proton.

Couplage : $^4J_{\text{ac}} = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{bc}} = 7 \text{ Hz}$.

Chlorure de l'acide crotonique :

Le chlorure de l'acide crotonique est obtenu à partir de 100 g d'acide crotonique et 189 g de chlorure de thionyle suivant la méthode de R.C. FUSON (2), $E_{b_{15}} = 35\text{--}37^{\circ}\text{C}$. Rendement 95 %.

U.V. : (cyclohexane) : $\lambda = 224 \text{ nm}$; $\epsilon = 11\ 700$.

I.R. : (solution à 10 % dans CCl_4) : $\nu_{\text{C=C}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$, 1645 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$, 1765 cm^{-1} .

R.M.N. : (solution à 10 %) : (a) 6,3 ppm, 2 quadruplets, 1 proton ;
 (b) 2 ppm 2 doublets, 3 protons ; (c) 7,1 ppm, 2 quadruplets 1 proton.

Couplage : $^4J_{\text{ab}} = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{ac}} = 15 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{bc}} = 7 \text{ Hz}$.

Chlorure de l'acide sénéciöique :

Le chlorure de l'acide sénéciöique est obtenu à partir de 100 g d'acide sénéciöique et 178,5 g de chlorure de thionyle suivant la méthode de E.P. KOHLER (1). $E_{b_{15}} = 51\text{--}53^{\circ}\text{C}$. Rendement 82 %.

U.V. : (cyclohexane) $\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$; $\epsilon = 13\,300$

I.R. : (solution à 10 % dans CCl_4) ; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$, 1785 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$, 1665 cm^{-1} .

R.M.N. : (solution à 10 % dans CCl_4) : (a) 6,12 ppm multiplet, 1 proton, (b) 2 ppm, doublet, 3 protons ; (c) 2,18 ppm, doublet, 3 protons.

Couplage : $^4J_{\text{ab}} = 1,5 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{ac}} = 1,5 \text{ Hz}$.

Chlorure de l'acide acrylique :

Le chlore de l'acide acrylique est obtenu à partir de 34 ml d'acide acrylique et 36 ml de chlorure de thionyle suivant la méthode de E.P. KOHLER (1). $\text{Eb}_{760} = 75-76^\circ\text{C}$. Rendement : 73 %

REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS ENTRE LES CHLORURES D'ACRYLOYLE ET LE BENZENE

(Ordre d'introduction des réactifs : BOUVEAULT) (11).

Dans un tricol de 1 litre surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule de Mariotte, on dissout 1,1 M de chlorure d'aluminium anhydre dans 5 M de benzène. La température sera maintenue à 0°C pendant toute la durée de l'expérience par agitation vigoureuse et bain de glace. On ajoute, goutte à goutte, par l'ampoule à brome 1 M de chlorure d'acide. Après l'addition complète des réactifs, on laisse la réaction se poursuivre pendant 1 h 30, puis on verse le complexe formé dans 500 ml de glace pilée acidifiée par HCl (N). On décante. La phase aqueuse est extraite à l'éther et jointe à la phase organique. On lave le tout d'abord par une solution saturée de Na_2CO_3 , puis à l'eau jusqu'à pH neutre. On sèche sur MgSO_4 , chasse les solvants, puis distille rapidement sur carbonate de sodium

les produits sous vide. Les rendements indiqués sont par rapport aux chlorures d'acide de départ. Le chlorure d'acide utilisé est indiqué dans chaque cas.

Méthyl-2 phényl-1 propène-2 one-1 obtenu à partir du chlorure de l'acide méthacrylique).

$Eb_1 = 65-67^\circ C$; Rendement : 55 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}O$, % C 82,16 H 6,90 cal.

EtOH % C 79,27 H 6,57 tr.

U.V. : $\lambda_{max} = 245 \text{ nm}$; $\epsilon = 9540$

I.R. : $\nu_{C=C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1705 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : ($CDCl_3$) : (a) 2 ppm, doublet, 3 protons ; (b) 5,6 ppm, multiplet, 1 proton ; (c) 5,9 ppm multiplet, 1 proton ; (d) 7,75 ppm massif, 2 protons ; (e) 7,5 ppm, massif, 3 protons.

Couplage : Par irradiation de (a) à 198,5 Hz, nous avons pu déterminer le couplage $^2J_{bc} = 4 \text{ Hz}$; $^4J_{ac} = 1,6 \text{ Hz}$; $^4J_{ab} = 0,8 \text{ Hz}$.

Phényl-1 butène-2 one-1 obtenu à partir du chlorure de l'acide crotonique suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_2 = 103^\circ C$. Rendement 46 %.

Analyse : $C_{10}H_{10}O$. % C 82,16 H 6,90 cal.

% C 81,36 H 7,38 tr.

U.V. : $\lambda_{max}^{EtOH} = 257 \text{ nm}$ $\epsilon = 15\ 880$

I.R. : $\nu_{C=C} = 1618 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1677 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : voir partie théorique.

Méthyl-2 phényl-1 butène-2 one-1 obtenue à partir du chlorure de l'acide tiglique suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_1 = 87-90^\circ C$. Rendement 41 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}O$; % C 82,46 H 7,55 cal.
% C 81,47 H 7,57 tr.

U.V. : $\lambda_{max}^{EtOH} = 244 \text{ nm}$; $\epsilon = 12\ 337$

I.R. : $\nu_{C=C} = 1655 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1707 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : ($CDCl_3$) : (a) 1,95 ppm, multiplet, 3 protons ; (b) 1,85 ppm, multiplet, 3 protons ; (c) 6,42 ppm, multiplet 1 proton ; (d) 7,7 ppm massif, 2 protons ; (e) 7,55 ppm, massif, 3 protons.

Couplage : $^4J_{ac} = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J_{bc} = 7 \text{ Hz}$.

Méthyl-3 phényl-1 butène-2 one-1 obtenue à partir du chlorure de l'acide sénéciolique, suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_1 = 105-108^\circ C$. Rendement 58 %.

Analyse : $C_{11}H_{12}O$; % C 82,46 H 7,57 cal.
% C 82,45 H 7,52 tr.

U.V. : $\lambda_{max}^{EtOH} = 261 \text{ nm}$; $\epsilon = 16\ 000$

I.R. : $\nu_{C=C} = 1615 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=O} = 1677 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : ($CDCl_3$) ; (a) 6,68 ppm multiplet, 1 proton ; (b) 1,98 ppm, doublet 3 protons ; (c) 2,2 ppm, doublet, 3 protons.

Couplage : $J_{ab} = 1,2 \text{ Hz}$; $J_{ac} = 1,4 \text{ Hz}$.

Phényl-3 méthyl-2 butyrophénone, obtenue à partir du chlorure de l'acide tiglique suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_1 = 118^\circ C$. Rendement 6 %. Recristallisée dans l'éther de pétrole : $F = 42^\circ C$.

Analyse : $C_{17}H_{18}O$, % C 85,67 H 7,61 cal.
% C 85,32 H 7,37 tr.

R.M.N. ($CDCl_3$) : (a) 1,45 ppm doublet, 3 protons ; (b) 1,35 ppm, doublet 3 protons ; (a') 4,25 ppm, multiplet, 1 proton ; (b') 3,65 ppm, multiplet 1 proton ; (c) 7,25 ppm pic fin, 5 protons ; (d) 7,90 ppm massif, 2 protons ; (e) 7,5 ppm massif, 3 protons.

Phényl-3 butyrophénone, obtenue à partir du chlorure de l'acide crotonique, suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_2 = 169-170^\circ C$. Rendement 10 %. Recristallisée dans l'éther de pétrole : $F = 63^\circ C$.

Analyse : $C_{16}H_{16}O$; % C 85,65 H 7,19 cal.
% C 81,21 H 6,77 tr.

Spectrographie de masse : (224). Pic de fragmentation sous 70 eV. : 27 (8,7) ; 39 (15,6) ; 41 (11,6) ; 51 (42) ; 69 (4,3) ; 77 (78,5) ; 91 (16,7) ; 105 (100) ; 120 (11,6) ; 131 (4,4) ; 209 (16) ; 224 (16).

I.R. : $\nu_{C=O} = 1670 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (a) 3,20 ppm, multiplet, 2 protons ; (b) 3,35 ppm, multiplet, 1 proton ; (c) 1,3 ppm, doublet, 3 protons ; (d) 7,85 ppm, massif, 2 protons ; (e) 7,35 ppm, massif, 3 protons ; (f) 7,15 ppm, pic fin, 5 protons.

Couplage : $^3J_{bc} = 7 \text{ Hz}$.

Méthyl-3 phényl-3 butyrophénone , obtenue à partir du chlorure de l'acide sénéciioïque, suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_1 = 180^\circ \text{C}$. Rendement 58 %. Recristallisée dans l'éther de pétrole : $F = 38^\circ \text{C}$.

Analyse : $C_{17}H_{18}O$; % C 85,67 H 7,61 cal.
% C 85,55 H 7,71 tr.

Spectrographie de masse : (238). Pics de fragmentation sous 70 eV.
41 (16,2) ; 51 (14,6) ; 77 (53,6) ; 91 (45,5) ; 105 (83,7) ;
119 (100) ; 120 (70) ; 238 (17,9).

I.R. $\vee_{C=O} = 1710 \text{ cm}^{-1}$

Diméthyl-3,3 indanone-1, obtenue à partir du chlorure de l'acide sénécioïque, suivant le mode opératoire précédent.

$Eb_1 = 103^\circ \text{C}$.

Analyse : $C_{11}H_{12}O$; % C 82,46 H 7,35 cal.
% C 81,09 H 8,56 tr.

I.R. : $\vee_{C=O} = 1710 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : ($CDCl_3$) : (a) 2,6 ppm, singulet, 2 protons ; (b) 1,45 ppm singulet, 6 protons ; (c) 7,6 ppm, massif, 4 protons.

REACTIONS DE FRIEDEL et CRAFTS (Ordre d'introduction des réactifs

ELBS (11)

118 g de chlorure de l'acide sénécioïque et 936 g de benzène sont mélangées. On refroidit à 0°C puis on ajoute, petit à petit, par ampoule à solide 149 g de chlorure d'aluminium anhydre. Après l'introduction complète des réactifs, on opère comme précédemment.

Rendement : Méthyl-3 phényl-1 butène-2 one-1 : 38 %
Diméthyl-3,3 indanone-1 : 2 %
Méthyl-3 phényl-3 butyrophénone : 10 %

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS (Ordre d'introduction des réactifs

PERRIER (11)

Nous nous sommes inspirés de la méthode de R. NAKANE et al. (3).

37 g de chlorure d'aluminium anhydre sont dissous dans 300 ml de n-hexane, refroidies à 0°C par agitation vigoureuse et bain de glace. On ajoute, goutte à goutte, par l'ampoule à brome 27,5 g du chlorure de l'acide sénéciolique, puis 18 g de benzène anhydre. Après l'introduction complète des réactifs, on opère comme précédemment. Les pourcentages relatifs des produits sont calculés d'après les courbes d'intégration en C.P.V. et en RMN.

Méthyl-3 phényl-1 butène-2 one-1	: 24 %
Diméthyl-3,3 indanone-1	: 76 %
Méthyl-3 phényl-3 butyrophénone	: 0 %

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS de la chloro-3 méthyl-2 butyrophénone

1,4 g de $AlCl_3$ sont dissous dans 10 ml de benzène. On refroidit à 0°C et ajoute 2 g de chloro-3 Méthyl-2 butyrophénone. On opère ensuite comme pour les réactions de FRIEDEL et CRAFTS précédentes. Le produit est récupéré intact.

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS (Ordre d'introduction des réactifs ELBS)

Avec le chlorure de l'acide crotonique. $T^\circ = 0^\circ C$.

Nous avons opéré avec le rapport des réactifs suivants :

$C_6H_6 : AlCl_3 : \text{chlorure d'acide} = 12:1,1:1$

Temps de réaction : 1 h 30. Nous avons obtenu uniquement la Phényl-1 Butène-2 one-1 avec un rendement de 60 %.

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS (Ordre d'introduction des réactifs : BOUVEAULT)

Avec les cétones.

Nous avons traité les cétones suivantes :

Phényl-1 Méthyl-2 propène-2 one-1

Phényl-1 Méthyl-3 butène-2 one-1

Dans les mêmes conditions de réaction de FRIEDEL et CRAFTS de la page 104 . Nous les avons récupérées intactes.

REACTION DE FRIEDEL et CRAFTS dans n-Hexane

On ajoute, goutte à goutte, 27,5 g de chlorure de l'acide sénéciolique dans une solution contenant 300 ml d'hexane, 100 ml de benzène et 37 g de $AlCl_3$. Les conditions opératoires sont comme dans les cas précédents. Les pourcentages relatifs des produits ont été calculés à partir des intégrations des pics en C.P.V. et en RMN.

Méthyl-3 Phényl-1 butène-2 one-1 : 7 %

Méthyl-3 Phényl-3 butyrophénone : 24 %

Diméthyl-3,3 indanone-1 : 69 %

Chloro-3 méthyl-2 butyrophénone

On mélange 62 g de $AlCl_3$ dans 200 ml de benzène. On ajoute goutte à goutte 50 g de chlorure de l'acide tiglique. On laisse la réaction se poursuivre pendant 2 h à la température ambiante. Puis on opère comme précédemment.

$Eb_1 = 120-130^\circ C$. Rendement 6 %.

Spectrographie de masse : (196). Pic de fragmentation sous 15 eV.
56 (88) ; 82 (13,8) ; 83 (16) ; 85 (8,6) ; 100 (75,7) ; 105 (100) ;
132 (37,9) ; 141 (27,7) ; 145 (30,5) ; 160 (52,3) ; 186 (12,5) ;
196 (15,5).

$M+2/M = 1/3$

Pics de fragmentation sous 70 eV.

27 (20) ; 29 (14,6) ; 39 (13,3) ; 41 (8) ; 51 (23,3) ; 5 (24,6) ;
56 (29,3) ; 77 (48) ; 83 (8,6) ; 100 (9,3) ; 105 (100) ; 145 (8,6) ;
160 (6) ; 196 (1).

I.R. : $\nu_{C=O} = 1680 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-Cl} = 750 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (CDCl_3). (a) 1,55 ppm, doublet, 3 protons ; (b) 1,25 ppm,
doublet, 3 protons ; (c) 3,8 ppm; 1 proton, multiplet ;
(d) 4,4 ppm, multiplet 1 proton ; (e) 8 ppm, massif, 2
protons ; (f) 7,5 ppm, massif, 2 protons.

Phényl-1 éthyl-2 propène 2 one-1

Elle est obtenue à partir de la réaction précédente.

$E_b_1 = 100-110^\circ\text{C}$. Rendement = 6 %.

Spectrographie de masse : (160)

27 (20,8) ; 29 (15) ; 39 (13,3) ; 51 (36,6) ; 55 (20) ; 77 (74,2) ;
105 (100) ; 145 (17,5) ; 160 (35).

I.R. : $\nu_{C=O} = 1715$; $\nu_{C=C} = 1655 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (CCl_4) : (a) 1,15 ppm, triplet, 3 protons ; (b) 2,5 ppm,
quadruplet, 2 protons ; (c) 5,5 ppm, multiplet, 1 proton ;
(d) 5,75 ppm, multiplet, 1 proton ; (e) 7,75 ppm, massif,
2 protons ; (f) 7,5 ppm massif, 3 protons.

α Ethylidène tétralone

A 4 g de KOH dans 100 ml d'éthanol sont ajoutées lentement
26 g de tétralone. Le mélange est refroidi par bain de glace vers
 5°C . On ajoute ensuite 100 ml d'acétaldéhyde. On laisse tourner
12 heures. La solution obtenue est neutralisée par l'acide acétique,
décantée, filtrée, séchée sur MgSO_4 , puis distillée :

$Eb_{15} = 149-152^{\circ}C.$

Analyse : $C_{12}H_{12}O$. % C 83,69 H 7,02 cal.
 % C 84,02 H 6,93 tr.

I.R. : $\nu_{C=O} = 1675 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre de RMN (CCl_4) montre un mélange de 33 % d'isomère (Z) et 67 % d'isomère E.

	(E)	(Z)
(a) doublet, 3 protons	1,9 ppm	2,1 ppm
(b) quadruplet, 1 proton	6,9 ppm	6,1 ppm
(c) pic de 4 protons vers	2,8 ppm	2,8 ppm

Couplage : $^3J_{ab} = 7 \text{ Hz}$

Diphényl-1,4 benzoyl-2 Méthyl-3 oxo-1,4 tétrahydro 1,2,3,4
naphtalène (Z).

On mélange 146 mg de Phényl-1 butène-2 lone-1 (Z) et 270 mg de Diphényl 1,3 isobenzofurane dans 10 ml de chloroforme. On laisse les produits en contact sous agitation pendant 48 heures, à la température de $25^{\circ}C$. Le produit est isolé par chromatographie sur couche mince :

- support : gel de silice G.F.254 fluorescent : 1,25 mm d'épaisseur, sur plaque de verre 20 x 20 cm.

- 1 *lution dans le chloroforme. $F^{\circ} = 195^{\circ}C$.

Analyse : $C_{30}H_{24}O_2$; % C 86,51 H 5,81 cal.
 % C 86,65 H 5,98 tr.

I.R. : ($CDCl_3$) $\nu_{C=O} = 1675 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : ($CDCl_3$) : (a) 0,56 ppm , 3 protons, doublet ; (b) 3,65 ppm, massif, 1 proton ; (c) 4,75 ppm, multiplet.

Couplage : $^3J_{bc} = 11 \text{ Hz}$; $^3J_{ab} = 7 \text{ Hz}$.

Diphényl-1,4 benzoyl-2 méthyl-3 oxo-1,4 tétrahydro 1,2,3,4
naphthalène (E).

Nous avons opéré comme précédemment mais avec l'isomère (E) de la phényl-1 butène-2 one-1. Nous avons obtenu l'isomère (E) de l'adduct.

I.R. : (CCl₄). $\nu_{C=O} = 1685 \text{ cm}^{-1}$.

R.M.N. : (CCl₄) : (a) 0,95 ppm, 3 protons, doublet; (b) 3,3 ppm, massif, 1 proton ; (c) 3,6 ppm, doublet, 1 proton.

Couplage : $^3J_{ab} = 7 \text{ Hz}$; $^3J_{bc} = 5 \text{ Hz}$

OXIMATION DES ALKENYL-PHENYL-CETONES

Phényl-3 méthyl-4 isoxazoline-2

2 g de Phényl-1 méthyl-2 one-1 dissoutes dans 23 ml de méthanol sont mélangées avec 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans le minimum d'eau (2 ml). On ajoute goutte à goutte 3 ml d'une solution aqueuse contenant 3 g de KOH. Après l'introduction complète des réactifs, le mélange est chauffé pendant une heure ; on le laisse refroidir puis on le neutralise par HCl (N) ; il y a formation d'une masse huileuse blanche rosée, qui, recristallisée dans l'éther de pétrole donne de beaux cristaux blancs. $F^{\circ} = 73^{\circ}\text{C}$.

Analyse	:	$C_{10}H_{11}ON$	:	%	C	74,51	H	6,88	N	8,69	cal.
				%	C	72,64	H	6,82	N	8,09	tr.

Spectrographie de masse : (161).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

18 (14,7) ; 39 (12,5) ; 41 (9,5) ; 51 (30) ; 77 (69) ; 105 (100) ;
118 (10,5) ; 146 (25) ; 161 (2).

Pics de fragmentation sous 13 eV.

105 (10,5) ; 118 (50) ; 146 (100) ; 161 (53).

I.R. : $\nu_{C\equiv N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (CDCl_3). (a) 1,10 ppm doublet, 3 protons ; (b) 3,10 ppm, 1 proton ; (c) 3,8 ppm multiplet, 2 protons.

OXIMATION de la Phényl-1 butène-2 one-1

On opère comme dans le cas précédent. La masse huileuse obtenue est dissoute dans 10 ml de chloroforme et étalée sur 20 plaques de chromatographie.

- support : gel de silice G.F. 254 fluorescent.
- épaisseur : 1,25 mm
- éluant : mélange 50 % C_6H_6 - $CHCl_3$
- 4 éluations

Nous avons isolé 5 produits.

1) Oxime de la phényl-1 butène-2 one-1 (E)

Analyse :	$C_{10}H_{11}ON$.	%	C 74,51	H 6,88	N 8,69	cal.
		%	C 74,13	H 6,37	N 8,34	tr.

R.M.N. : (CCl_4). (a) 1,85 ppm, quadruplet, 3 protons ; (b) 5,95 ppm 2 quadruplets, 1 proton ; (c) 6,95 ppm, 2 quadruplets, 1 proton ; (d) 7,7 ppm, un pic fin, 5 protons.

Couplage : $^4J_{ac} = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J_{ab} = 7 \text{ Hz}$; $^3J_{bc} = 16 \text{ Hz}$.

Le couplage de 16 Hz montre que l'isomère isolé est l'isomère (E). Il reste néanmoins à déterminer l'isomérisie syn ou anti de l'oxime par rapport à la liaison éthylénique. Pour cela la comparaison des spectres de RMN avec celui de la cyclopentényl phényl cétone oxime de structure analogue et qui a été bien établie comme syn-éthylénique, nous a permis de penser que notre oxime est aussi syn éthylénique. Cette comparaison porte essentiellement sur les protons (d) du noyau benzénique qui sortent non comme le cas général en 2 massifs de 3 protons vers 7,3 ppm et de 2 protons vers 7,8 ppm; mais en un seul pic vers 7,3 ppm (4).

2) Phényl-3 méthyl-5 isoxazoline-2

Par recristallisation dans l'éther de pétrole et sur noir de charbon, ce produit donne des cristaux sous forme de paillettes blanches. $F^{\circ} = 52^{\circ}\text{C}$. (Lit. 57,5-58,5 $^{\circ}\text{C}$) (5).

Analyse :	$C_{10}H_{11}ON$	:	%	C	74,51	H	6,88	N	8,69	cal.
			%	C	74,92	H	7,38	N	8,26	tr.

Spectrographie de masse : (161).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

15 (9,8) ; 27 (16,4) 39 (21,3) ; 41 (10,5) ; 43 (19,7) ; 51 (47,5);
77 (100) ; 91 (44) ; 103 (8,5) ; 117 (16,4) ; 118 (63) ; 131 (16,4);
144 (8,5) ; 146 (23) ; 161 (95).

I.R. : $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}} = 1025 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (CDCl_3). (a) 1,38 ppm, doublet ; 3 protons ; (b) 3 ppm,
multiplet 2 protons ; (c) 4,9 ppm, massif, 1 proton.

3) Acétophénone oxime

Recristallisée dans l'éther de pétrole. $F^\circ = 58^\circ\text{C}$ (Lit.
 59°C) (6).

Spectrographie de masse : (135).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

28 (14,7) ; 51 (37,3) ; 77 (100) ; 103 (24) ; 117 (18,4) ; 135 (96,5)

R.M.N. : (CDCl_3). (a) 2,3 ppm, singulet, 3 protons ; (b) 7,4 ppm,
massif 3 protons ; (c) 7,65 ppm, massif, 2 protons.

4) Phényl-3 méthyl-5 isoxazole

Recristallisée dans l'éther de pétrole. $F^\circ = 42-43^\circ\text{C}$
(Lit. $42-43^\circ\text{C}$) (7).

Spectrographie de masse : (159).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

15 (4,4) ; 18 (5) ; 28 (5,8) ; 39 (11,3) ; 43 (35,3) ; 51 (35,3) ;
63 (11,8) ; 77 (100) ; 89 (13,2) ; 90 (11,8) ; 105 (118) ; 116
(26,5) ; 144 (100) ; 159 (58).

R.M.N. : (CCl_4). (a) 6,2 ppm, singulet, 1 proton ; (b) 2,45 ppm,
singulet, 3 protons ; (c) 7,4 ppm, massif, 3 protons ;
(d) 7,75 ppm, massif, 2 protons en structure fine :
(b) doublet ; (a) quadruplet. Couplage $^4J_{ab} = 0,5 \text{ Hz}$.

5) Méthyl-3-phényl-5-isoxazole.

Recristallisée dans l'éther de pétrole. $F^{\circ} = 67^{\circ}\text{C}$
(Lit. 67°C) (8).

Spectrographie de masse : (159).

Pics de fragmentation sous 15 eV.

84 (22,3) ; 105 (27,7) ; 120 (18) ; 131 (9) ; 146 (18) ; 159 (100).

R.M.N. : (CCl_4). (a) 2,3 ppm, singulet, 3 protons ; (b) 6,25 ppm, singulet, 1 proton ; (c) 7,4 ppm, massif, 3 protons ; (d) 7,75 ppm, massif, 2 protons.

Benzoylacétone (9)

4,8 g d'hydruure de sodium sont lavés à l'éther, puis introduits dans un tricol avec 150 ml d'éther anhydre. On agite, puis ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome 17,6 g (19,5 ml) d'acétate d'éthyle (séché au préalable sur MgSO_4). Après l'introduction des réactifs, on chauffe à reflux pendant une heure, laisse refroidir puis ajoute 10 ml d'alcool dans le mélange réactionnel, pour détruire l'excès d'hydruure de sodium. On verse ensuite dans 160 ml de glace pilée, qu'on neutralise par HCl (N). Le mélange est extrait à l'éther, lavé, séché ; on chasse les solvants puis distille le produit sous vide. $\text{Eb}_{1,4} = 148-150^{\circ}\text{C}$. Le produit se cristallise rapidement donnant des aiguilles blanches. $F^{\circ} = 58^{\circ}\text{C}$. Recristallisée dans l'éther de pétrole. $F^{\circ} = 61^{\circ}\text{C}$ (Lit. 61°C) (10). R.M.N. : (CCl_4). (a) 2,1 ppm, singulet, 3 protons ; (b) 6,1 ppm, singulet 1 proton ; (c) 7,85 ppm, massif, 2 protons ; (d) 7,45 ppm, massif, 3 protons.

Méthyl-3-phényl-5-isoxazole par oximation de la benzoylacétone

9 g de benzoylacétone sont dissous dans 100 ml d'alcool. On ajoute 9,25 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 19 ml d'eau, puis goutte à goutte, 7,5 g de KOH dans 7,5 ml d'eau. On chauffe à reflux pendant une heure, puis distille l'alcool en excès.

Versée dans 100 ml d'eau, l'oxime précipite, $F^{\circ} = 53^{\circ}\text{C}$. Recristallisée dans l'éther de pétrole $F^{\circ} = 63^{\circ}\text{C}$. Rendement 70 %. Le spectre de RMN est identique à celui de 5).

Hydroxylamino-3 butyrophénone oxime (8)

2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine sont solubilisés dans 4 ml d'eau qu'on neutralise par une solution saturée de Na_2CO_3 . On ajoute goutte à goutte à cette solution, 16 ml d'alcool contenant 2 g de phényl-1 butène-2 one-1. On chauffe à reflux pendant une heure puis versé dans 50 ml d'eau, l'oxime précipite. Recristallisée dans l'alcool. $F^{\circ} = 154^{\circ}\text{C}$. Rendement 80 %.

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$: % C 61,83 H 7,27 N 14,42 cal.
% C 60,91 H 8,15 N 14,90 tr.

Spectrographie de masse : (194).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

15 (24,6) ; 18 (32) ; 28 (37,4) ; 39 (29,2) ; 42 (70) ; 51 (59) ; 57 (17,7) ; 60 (88,4) ; 77 (100) ; 91 (25,8) ; 103 (40) ; 117 (42,8) ; 130 (5,4) ; 134 (17,5) ; 144 (38) ; 160 (5,4) ; 176 (4) ; 194.

Pics de fragmentation sous 15 eV.

44 (24,6) ; 57 (1) ; 60 (1) ; 117 (36) ; 135 (29,3) ; 144 (100) ; 160 (18) ; 176 (14,6) ; 194.

La série des pics à 39, 51, 63, 77 est caractéristique du noyau benzénique.

I.R. : $\nu_{\text{C=N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-N}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$

R.M.N. : (DMSO).

(a) 3 ppm, massif 3 protons ; (b) 0,95 ppm, doublet, 3 protons ; (c) 7,75 ppm, massif, 2 protons ; (d) 7,4 ppm, massif, 3 protons, Couplage : $^3J_{bc} = 5 \text{ Hz}$.

Transposition de la hydroxylamino-3 butyrophénone oxime 8)

1) En milieu acide :

1 g d'hydroxylamino-3 butyrophénone oxime 8) est chauffé à reflux pendant une heure dans 10 ml d'acide chlorhydrique (N),

puis laissé refroidir. Le mélange est ensuite neutralisé par NaOH (N), extrait à l'éther, évaporé ; on obtient le produit de départ.

2) En milieu basique :

2 g d'hydroxylamino-3 butyrophénone oxime 8) sont dissous dans 20 ml de méthanol. On y ajoute quelques pastilles de KOH, puis chauffe ce mélange à reflux pendant 1 heure. On laisse refroidir. On le neutralise par HCl (N). On extrait à l'éther puis chasse les solvants. Le spectre de RMN du produit brut donne 4 % d'oxime de la phényl-1 butène-2 one-1 ; 45 % de phényl-3 méthyl-5 isoxazoline, 28 % d'acétophénone oxime, 15 % de phényl-3 méthyl-5 isoxazole, 8 % de méthyl-3 phényl-5 isoxazole.

3) En milieu basique sous azote.

a) En présence de méthyl-4 hydroxy-4 N-oxo N-méthyl pentimine-2

On mélange 0,39 g de hydroxylamino-3 butyrophénone oxime et 0,25 g de méthyl-4 hydroxy-4 N-oxo N-méthyl pentimine-2 dans 5 ml d'alcool. On fait barboter la solution par un courant d'azote, puis ajoute lentement 0,5 ml de lessive de soude. On laisse tourner 12 heures à la température ambiante le mélange obtenu et on le filtre. On chasse l'alcool et extrait à l'éther après neutralisation par HCl (N) du mélange. Le produit brut est passé à la chromatographie gazeuse et à la RMN.

b) Sans la méthyl-4 hydroxy-4 N-oxo N-méthyl pentimine-2

Nous avons opéré avec les mêmes quantités de produits dans les mêmes conditions que précédemment. Dans les deux cas, nous avons obtenu les méthyl-3 phényl-5 isoxazole et phényl-3 méthyl-5 isoxazole.

Oximation de la Phényl-1 butène-2 one-1 sous azote

1,5 g de Phényl-1 butène-2 one-1 est dissous dans 15 ml de méthanol. On y ajoute 0,7 g de chlorhydrate d'hydroxylamine solubilisé dans un minimum d'eau. On fait barboter la solution par un courant d'azote puis ajoute lentement une solution d'eau contenant 1,1 g de KOH. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé 1 h 30, laissé refroidir, neutralisé par HCl (N), extrait à l'éther, et séché. On chasse les solvants. La chromatographie gazeuse révèle l'existence des mêmes produits que l'oximation à l'air.

Diméthyl-3,3 indanone oxime-1 6)

Produit isolé de l'oximation de la phényl-1 méthyl-3 butène-2 one-1 en milieu KOH méthanolique, et purifié, par chromatographie sur couche mince ; support : gel de silice G.F. 254 fluorescent ; éluant CHCl_3 , 2 éluations. Nous l'avons synthétisé de la façon suivante :

8 g de Diméthyl-3,3 indanone sont dissous dans 20 ml de THF. On y ajoute goutte à goutte 4 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 8 ml d'eau. Le mélange est neutralisé par NaOH (N), Chauffé à reflux pendant une heure et décanté, on lave la phase aqueuse à l'éther. On joint la phase étherée à la phase organique, puis lave, sèche, chasse les solvants. Les spectres de RMN des deux produits isolé et synthétisé sont identiques (CdCl_2) : (a) 2,9 ppm, singulet, 2 protons, ; (b) 1,3 ppm, singulet, 6 protons ; (d) 7,3 ppm, massif, 3 protons ; (e) 7,75 ppm massif, 1 proton.

Phényl-1 méthyl-3 butène-3 one-1 oxime 7)

Isolée comme le produit précédent de l'oximation de la Phényl-1 méthyl-3 butène-2 one-1. Le spectre de RMN donne comme pourcentage : 80 % d'isomère (E) et 20 % d'isomère (Z). Pour identifica-

tion, nous l'avons synthétisé de la façon suivante :

Une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,7 g) est ajoutée goutte à goutte dans la solution méthanolique contenant 1,6 g de Phényl-1 méthyl-3 butène-3 one-1. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure puis laissé refroidir. On l'extrait à l'éther, sèche et chasse les solvants. On obtient 86 % d'isomère (E) et 14 % d'isomère (Z). Ces isomères ont été différenciés par leur spectre de RMN (CDCl_3) :

	(Z)	(E)	
(b) CH_3 	(a) 3,25 ppm	3,52 ppm	singulet 2 protons
(c) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (a) NOH	(b) 1,75 ppm (c) 4,75 ppm	1,75 ppm 4,75 ppm	singulet 3 protons multiplet 2 protons

Méthyl-4 hydroxy-4 N-oxo N-méthyl pentimine-2 9)

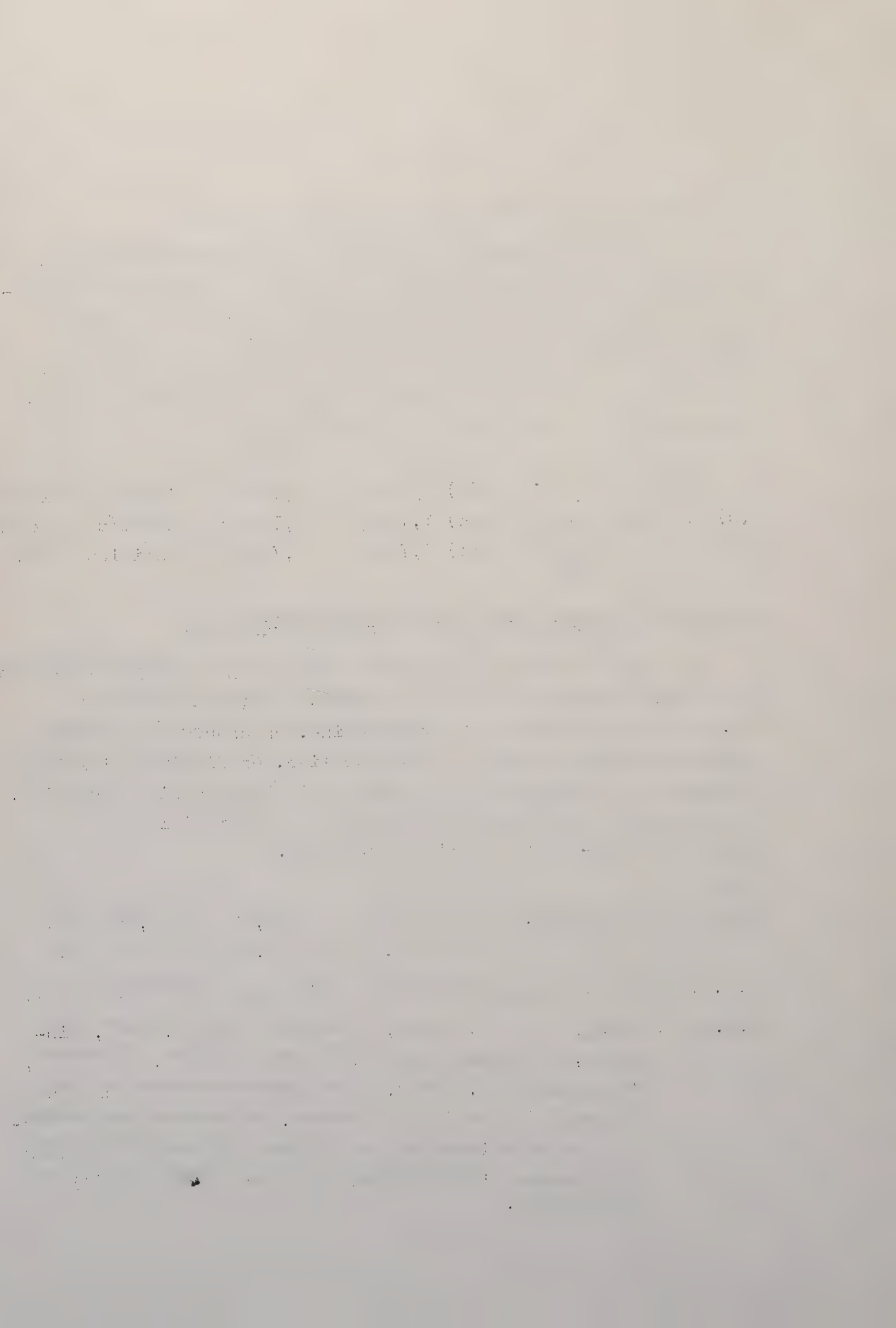
On ajoute 48 ml de lessive de soude à une solution de 220 ml de méthanol contenant 50 ml de Méthyl-4 pentène-3 one-1 et 37,3 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe le mélange pendant une heure, puis on le neutralise. On distille l'excès de méthanol à la température ordinaire puis les produits sous vide. Les fractions de tête sont rassemblées et redistillées à la colonne Nester-Faust à bandes tournantes.

$\text{Eb}_{0,5} = 79^\circ\text{C}$.

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$. % C 57,90 H 10,41 N 9,65 cal.
% C 57,91 H 10,68 N 9,98 tr.

I.R. : (CCl_4) : $\sqrt{\text{C}=\text{N}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$; $\sqrt{\text{N}\rightarrow\text{O}} = 1230 \text{ cm}^{-1}$ (11)

R.M.N. : (CCl_4) ; (a) 1,15 ppm, 6 protons ; (b) 1,9 ppm, singulet, 3 protons ; (c) 3,15 ppm, singulet, 3 protons, 2 singulet à 2,3 et 2,55 ppm correspondants aux deux isomères (E) et (Z), 2 protons. Le pourcentage respectif des deux isomères est obtenu directement à partir des courbes d'intégration. Nous avons 63 % de (Z) et 67 % de (E).



Phényl-1 hydroxy-3 N-oxo N-éthyl butimine

On ajoute lentement une solution aqueuse de 2,8 g de soude à une solution de 50 ml d'alcool contenant 5 g de Phényl-1 butène-2 one-1 et 3 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe le mélange pendant une heure. On laisse refroidir. On neutralise ensuite par HCl (N). On chasse les solvants et distille le mélange obtenu. $E_{b_{0,1}} = 106-107^{\circ}\text{C}$. Les 4 g de produit brut sont dissous dans 10 ml d'alcool et séparés par chromatographie sur couche mince :

- support : gel de silice G.F. 254 fluorescent.
- épaisseur : 1,25 mm.
- éluant : benzène-éther (8-2)
- 2 éluations.

Spectrographie de masse : (207).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

29 (12) ; 45 (100) ; 51 (13) ; 73 (76) ; 77 (24) ; 91 (8) ; 104 (13) ; 119 (5) ; 131 (4) ; 144 (8) ; 159 (4) ; 173 (2) ; 190 (5) ; 207 (2).

Pics de fragmentation sous 10,5 eV.

73-190-207

I.R. : (CCl_4) : $\vee_{\text{C=N}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; $\vee_{\text{N-O}} = 1220 \text{ cm}^{-1}$.

R.M.N. : (CDCl_3) : (a) 1,1 ppm, 6 protons ; (b) 7,4 ppm, 5 protons. 2 massifs vers 2,7 et 3,4 ppm de 3 protons.

Phényl-1 hydroxy-3 N-oxo N-éthyl butimine

On ajoute lentement une solution aqueuse de 2,8 g de soude à une solution de 50 ml d'alcool contenant 5 g de Phényl-1 butène-2 one-1 et 3 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe le mélange pendant une heure. On laisse refroidir. On neutralise ensuite par HCl (N). On chasse les solvants et distille le mélange obtenu. $E_{b_{0,1}} = 106-107^{\circ}\text{C}$. Les 4 g de produit brut sont dissous dans 10 ml d'alcool et séparés par chromatographie sur couche mince :

- support : gel de silice G.F. 254 fluorescent.
- épaisseur : 1,25 mm.
- éluant : benzène-éther (8-2)
- 2 éluations.

Spectrographie de masse : (207).

Pics de fragmentation sous 70 eV.

29 (12) ; 45 (100) ; 51 (13) ; 73 (76) ; 77 (24) ; 91 (8) ;
104 (13) ; 119 (5) ; 131 (4) ; 144 (8) ; 159 (4) ; 173 (2) ;
190 (5) ; 207 (2).

Pics de fragmentation sous 10,5 eV.

73-190-207

I.R. : (CCl_4) : $\nu_{\text{C=N}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{N-O}} = 1220 \text{ cm}^{-1}$.

R.M.N. : (CDCl_3) : (a) 1,1 ppm, 6 protons ; (b) 7,4 ppm, 5 protons. 2 massifs vers 2,7 et 3,4 ppm de 3 protons.

REFERENCES

=====

- 1) E.P. KOHLER, Amer. Chem. J., 42, 395 (1909).
- 2) R.E. FUSON, R.E. CHRIST, G.M. WHITMAN, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2450 (1936).
- 3) R. NAKANE, O. KURIHARA, A. NATSUBORI, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4528 (1969).
- 4) C. BEAUTE, D.E.S. Faculté des Sciences, Paris (1970).
- 5) F.L. SCOTT, R.J. CONAILL, Tetrahedron Letters, 3685(1967).
- 6) C.D. HODGMAN, R.C. WEAST, S.M. SELBY, Handbook of Chem. and Phy., Chemical Rubber pub. Cleveland, 42nd Ed., p. 778 (1960-1961).
- 7) L. CLAISEN, B, 40, 3910 (1907).
- 8) CERESOLE, B, 17, 812 (1874).
- 9) Reactions of Organic Compounds, Ed. Longmans, 3ème Ed. London, 365 (1967).
- 10) A.I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3ème Ed. Longmans, London, p. 865 (1961).
- 11) Voir partie théorique page 10 (ii).

TABLE DES MATIERES

=====

Pages

PREMIERE PARTIE :CHAPITRE I :

Réactions de FRIEDEL et CRAFTS entre les chlorures d'acryloyle et le benzène	6
Références	18

CHAPITRE II :

Réaction d'Oximation des Alcényl-phényl-cétones	20
Références	31

DEUXIEME PARTIE :CHAPITRE I :

Calcul des charges par la méthode 3P des chlorures d'acryloyle	32
---	----

CHAPITRE II :

Calcul des réactivités des chlorures d'acryloyle par la méthode des charges	40
Méthode des Indices de Valences Libres	42
Méthode des Orbitales Frontières	45
Méthode par Délocalisation	47

CHAPITRE III :

Calcul de la distribution des charges dans les Alcényl-phényl-cétones par la méthode LCAO (3P)	56
Calcul de la réactivité des Alcényl-phényl-cétones par les méthodes de Charges, Indices de Valences Libres, Orbitales Frontières et par Délocali- sation	58
Références	63

TROISIEME PARTIE :CHAPITRE I et II :

Etude Conformationnelle des Alcényl-Phényl- Cétones par :	
Spectrographie I.R., U.V. et R.M.N.	65
Références	80

CHAPITRE III :

Effet de solvant en RMN sur les Alcényl-Phényl- Cétones et les chlorures d'acryloyle	82
Références	96

<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	97
-----------------------------------	----

